UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 174 | Februar 1961 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

From the Ernest Oppenheimer Laboratory, Department of Colloid Science, University of Cambridge (England)

Grossman, P. U. A., Weissenberg's Rheological Equation of State (with 1 figure in 2 details) 97

From the Princeton University Department of Civil Engineering Princeton, New Jersey (USA)

Klausner, Yehuda, Volume Rheology of a Two-Phase System (with 4 figures) 109

From the Bread Research Institute of Australia, North Ryde, N. S. W. (Australia)

Tschoegl, N. W., The Characterization of Linear Viscoelastic Behaviour by Respondance Functions. Stress Circuit Theory (with 7 figures in 17 details and 3 tables) 113

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Studies on Dielectric Properties of Polymethylacrylate (with 11 figures and 1 table) 124

Aus dem Institut für Plastforschung, Bereich Physik, Leipzig, der Deutschen Akademie der Wissenschaften

Tautz, Heinz, Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk bei der Dehnung (mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 128

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Eiermann, K., K.-H. Hellwege und *W. Knappe*, Quasistationäre Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen im Temperaturbereich von —180 °C bis +90 °C (mit 3 Abbildungen) 134

Service de Biophysique – Institut Pasteur – Paris (France)

Joly, M., Variations de viscosité de systèmes en cours de gélification (avec 11 figures en 12 détails) 142

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 66 Abbildungen in 82 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und *J. Szónyi*, Über die Schrumpfung der Kollagenmembranen. II (mit 14 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 149

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Rameshwar and *Arun K. Dey*, Conductometric Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide. Part I: Changes in Conductance of Thorium Chloride Solution by the Progressive Addition of Sodium Hydroxide (with 2 figures) 155

From the Department of Chemistry, St. John's College, Agra (India)

Kadian, R. K. and *S. N. Srivastava*, Effect of Rate of Shear and Homogenization on Viscosity of Solid Stabilized Emulsions (with 4 figures) 157

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Rai, Rama Shanker, Studies on the Coagulation of Vanadic Acid Sol (with 1 figure) 160

From Department of Applied Chemistry and Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Masato Matsuo, Hideo Ito, Masatsugu Yoshino, Fujio Irie and *Motowo Takayanagi*, Dielectric Behavior and Visco-elastic Behavior of Polyoxymethylene (Delrin) (with 2 figures in 3 details) 162

Buchbesprechungen 163

Zur Besprechung eingegangene Bücher 166

Referate 167

Das Mollier-ix-Diagramm

für feuchte Luft und seine technischen Anwendungen

Von
Dr.-Ing. habil. **Werner Häußler**
Professor an der
Hochschule für Maschinenbau
Chemnitz

Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen
Band 15

Herausgegeben von
Dr.-Ing. W. PAUER
Professor (em.) an der Technischen Hochschule Dresden

XII, 167 Seiten, mit 92 Abbildungen und 9 Tafeln in Tasche. 8°. Gebunden DM 18,30.

Die Behandlung der Dampfluft-Gemische gehört zu den Gebieten, die erfahrungsgemäß dem Studenten erhebliche Schwierigkeiten bereiten, mit denen aber weite Ingenieurkreise sich in der Praxis befassen müssen. Das Buch bietet sowohl dem Studenten wie dem Praktiker Gelegenheit, sich in dieses Gebiet gründlich einzuarbeiten. Das ix-Diagramm ist in seinem Aufbau, seinen verschiedenen Darstellungsweisen, insbesondere aber in seinen vielen Anwendungen in der Lüftungs-, Klima- und Trockentechnik dargestellt. Das Mollier-ix-Diagramm hat sich allen anderen Diagrammen, die in Literatur und Praxis benutzt werden, als überlegen erwiesen.
Das Buch geht erheblich über die in Wärmelehrbüchern übliche Behandlung der Grundlagen hinaus.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Physik-Verlages, Mosbach/Baden,** bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

RHEOLOGICA ACTA

ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Herausgegeben von **W. Fritz**-Braunschweig, **H. Jung**-Stuttgart, **H. Kroepelin**-Braunschweig, **W. Meskat**-Leverkusen, **F. H. Müller**-Marburg, **H. H. Pfeiffer**-Bremen, **M. Pfender**-Berlin, **H. Schlichting**-Braunschweig/Göttingen und **F. Schultz-Grunow**-Aachen

Im März 1961 erscheint: Band 1, Heft 4—6, rd. 400 Seiten mit 323 Abb., 2 Schemata und 30 Tabellen. Preis DM 80,—

Mitglieder der deutschen rheologischen Gesellschaften und Bezieher der Kolloid-Zeitschrift erhalten 20% Nachlaß

Dieses Schlußheft des Bandes 1 der Zeitschrift enthält den **zweiten Teil der Verhandlungen des 3. Internationalen Rheologen-Kongresses zu Bad Oeynhausen, Herbst 1958**

INHALT:

F. H. Müller (Marburg), Rheologie und Physik (Eröffnungsrede)

J. G. Oldroyd (Swansea), The hydrodynamics of materials whose rheological properties are complicated

F. Schwarzl (Delft), Einige Betrachtungen zum gegenwärtigen Stand der makroskopischen Theorien des rheologischen Verhaltens

J. Glucklich (Haifa), Static fatigue in concrete

P. A. Rehbinder und **K. W. Michajlow** (Moskau), Strukturbildung in dispersen und hochmolekularen Systemen, Strukturtypen und ihre rheologischen Eigenschaften

W. Philippoff (Pittsburgh), Stress-optical analysis of fluid

M. Matschinski (St. Michel-sur-Orge), Drei Hauptmethoden zur mathematischen Darstellung der Nachwirkungserscheinungen

H. Giesekus (Leverkusen), Der Spannungstensor des viskoelastischen Körpers

H. Giesekus (Leverkusen), Einige Bemerkungen zum Fließverhalten elastoviskoser Flüssigkeiten in stationären Schichtströmungen

I. H. Stockel (Providence, R. I.), Some aspects of the one-dimensional fluidized flow of divided solids

R. Bland (Manchester), On the foundations of one-dimensional linear visco-elasticity

E. H. Lee (Providence, R. I.), Stress analysis for linear visco-elastic materials

B. Albrecht and. **A. M. Freudenthal** (New York), On relaxation spectra in hard polymers

F. Krum u. **F. H. Müller** (Marburg), Relaxation bei strukturähnlichen Hochpolymeren

G. W. Winogradow et al. (Moskau), Elastische Strukturfestigkeit in plastisch-dispersen Systemen

W. Pawlow et al. (Moskau), Viskose Eigenschaften von plastisch-dispersen Systemen

K. Gamski et al. (Liège), Abaissement différé de la limite d'élasticité des aciers après une déformation sous une tension atteignant cette limite

W. Holzmüller (Leipzig), Reversibles und irreversibles Fließen von Hochmolekularen

F. H. Müller et al. (Marburg), Wärmeeffekte bei Deformationsuntersuchungen an Kautschuk

J. Litwiniszyn (Krakow), Mechanik und Sedimentation rolliger Medien von inhomogener Dichte

D. Narayanamurti et al. (Dehra Dun), Rheology of adhesives, part VI and VII

S. Peter (Hannover), Über die Bestimmung der Viskosität aus gebremsten elastischen Verformungsprozessen

K. Hottinger (Darmstadt), Neue Wege zur Messung mechanischer Größen in der Rheologie

A. Fincke und **W. Heinz** (Düsseldorf), Zur Bestimmung der Fließgrenze grobdisperser Systeme

W. Weber et al. (Braunschweig), Versuchsapparatur zur Messung der Viskosität von Glasschmelzen

R. McKennell et al. (Manchester), Cone-plate viscometer for operation up to 200° C

W. Hoffmann (Leverkusen), Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Hystereseschleife fadenförmigen textilen Materials und deren Auswertung

G. Kemmnitz et al. (Köln), Bemerkungen über die Auswertung von Dämpfungsschleifen II

F. Patat und **K. Dismer** (München), Die Kennzeichnung der Gelbildung bei PVC-Pasten durch Viskositätsmessung

V. Fidleris and **R. L. Whitmore** (Nottingham), The physical interaction of spherical particles in suspensions

E. S. Rajagopal (Bangalore), The viscosity of polydisperse emulsions

S. K. Mukhopadhyay et al. (Leverkusen), Das Fließverhalten von Perbunanlatices

J. Homayr (Graz), Plastometrie heterogen aufgebauter Stoffgemische

A. A. Baudran (Paris), Plasticité et élasticité des pâtes argileuses

R. Reid (Manningtree), The creep properties of a rigid vinyl chloride–vinylidene chloride copolymer

H. Oberst et al. (Frankfurt a. M.), Über das mechanische Kurz- und Langzeitverhalten kristalliner Polyolefine

A. Trapeznikoff (Moskau), Deformationsbeständige, elastische und Relaxations-Eigenschaften der flüssig-plastischen kolloiden Systeme

K. W. Michajlow und **P. A. Rehbinder** (Moskau), Rheologische Eigenschaften von Bitumina in Abhängigkeit von der Temperatur und von den Zusätzen an aktivem Füllstoff und Weichmachern

D. Madoc-Jones et al. (Pontypool), The effect of extension on the structure of filaments of 6.6. nylon

A. Buhmann (Frankfurt a. M.), Vergleich der Wärmebilanz bei der diskontinuierlichen und der kontinuierlichen Herstellung von Kohleelektroden

R. Rautenbach (Aachen), Das Fließverhalten dispers-plastischer Massen im Walzspalt

R. Fåhraeus (Upsala), Die intravaskuläre Erythrozytenaggregation und ihre Einwirkung auf die Rheologie des Blutes

A. L. Copley and **J. W. Scott Blair** (London), Comparative observations on consistency of blood systems, additional note

R. Buvet (Paris), Classification théorique des propriétés rhéologiques des corps réels

M. Képés (Antony/Seine), Un classement des propriétés rhéologiques des corps

H. Leaderman (Washington) and **F. Schwarzl** (Delft), Proposed nomenclature for linear viscoelastic behavior

F. R. Winkler (Teltow-Seehof), Systematik der dynamischen Prüfverfahren hochpolymerer Festkörper

sowie sämtliche Diskussionen zu den einzelnen Vorträgen

Autorenregister zu Band 1

Sachregister zu Band 1

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 174 Februar 1961 Heft 2

From the Ernest Oppenheimer Laboratory, Department of Colloid Science, University of Cambridge (England)

Weissenberg's Rheological Equation of State

By P. U. A. Grossman)*

With 1 figure in 2 details

(Received April 4, 1959)

List of Notations

General

Bold small letter	vector (e. g. $\mathbf{v}$)
Bold capital	dyadic (e. g. $\mathbf{T}$)
Dot	inner product (e. g. $\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}$)
Two dots	doubly contracted product (e. g. $\mathbf{U} \cdot\cdot \mathbf{V}$)
Cross	vector product (e. g. $\mathbf{u} \times \mathbf{y}$)
Bracketed index	labelling index to identify one of a set of quantities
Dashed symbol	transposed matrix (dyadic)
Superscript 0	reference to initial state (e. g. $\hat{v}$)

Specific

A	unspecified scalar
$\mathbf{A}$	transformation dyadic
$\|A\|$	*Jacobian* determinant of transformation
a^i_j	components of transformation dyadic
B	unspecified scalar
$\mathbf{b}_{(t)}$	vector coincident with $\mathbf{n}$ at time t
c, C	scalars
e_{ijk}	permutation tensor
$\mathbf{F}$	stress tensor
$\mathbf{f}$	traction force
$\mathbf{f}_n, \mathbf{f}_t, \mathbf{f}_c$	normal, tangential and cross component vectors of $\mathbf{f}$
$\boldsymbol{F}$	stress measure
g	determinant of fundamental metrical tensor g_{ij}
$\mathbf{I}$	unit dyadic
I_1, I_2, I_3	strain invariants
$\mathbf{L}$	*Lagrange* strain measure
$\mathbf{n}$	orientation vector
$\boldsymbol{p}$	unit vector in normal direction
R	rank of matrix or tensor set
$\mathbf{S}$	separation tensor
$\mathbf{s}$	separation vector
$\mathbf{s}_n, \mathbf{s}_t, \mathbf{s}_c$	normal, tangential and cross component vectors of $\mathbf{s}$
$\boldsymbol{S}$	strain measure
$\boldsymbol{t}$	unit vector in tangential direction
W	strain energy function
Γ	generalized *Gram* determinant
δ_{ij}	*Kronecker* delta
λ_i	extension ratio
τ	time instant
Ψ	relaxation function

1. The Problem of a Universal Rheological Equation of State

The aim of mechanics is the measurement and mutual correlation of all mechanical variables, namely the kinematic ones, describing displacements and motions[1]), and the dynamic ones describing forces. The introduction of the concept of a continuously deformable medium for a given material enables its behaviour in bulk to be derived from a knowledge of that of an infinitesimally small representative cell by integration for given boundary conditions. The problem is thus split into two parts, one for the physicist who is to find the laws of behaviour of the cell in terms of differential equations in the mechanical variables, and one for the mathematician who is to find an integral solution. We shall here be concerned only with the first part of the problem.

The laws of mechanics were first established for an abstract model, the rigid body, whose movement they associate with forces proportional to the mass of the body, the so-called body-forces. These laws for the rigid body were then applied to the calibration of instruments (measuring rods, clocks, balances, etc.) with which the mechanical variables of the more general model, the deformable medium, were measured. The kinematic state of the deformable medium is more complex and described by a combination of rigid body motion and a deformation. The dynamic state, too, is more complex and specified by a combination of body forces and a new kind of force linked with them by equations of equilibrium. These are the traction forces which act across every plane cutting through the infinitesimal cell and which are taken to be proportional to the sectional areas of the plane. It is generally assumed that the body forces are associated with the rigid-body motion of the deformable continuum by the laws already established, and that the traction forces are functions of the deformations

*) Present address: Division of Forest Products, C.S.I.R.O., Melbourne (Australia)

[1]) The term "kinematics" is here used in a wider sense to include displacements (compare 1, p. 29).

and are independent of rigid body motions. A relation between the traction forces and the deformations that coexist in an infinitesimal cell is called a Rheological Equation of State. In conjunction with the equilibrium equations and the conditions of preservation of continuity it provides the basic information from which the equations of motion of a differential cell may be set up.

Various rheological equations of state have been established under certain restrictive conditions, for example when deformations are sufficiently small (*Hooke*'s law) or when traction forces are derivable from certain potential functions. A universal rheological equation of state, a relation that would account for the behaviour of any material under any condition, has however not been found.

In his quest for a universal rheological equation of state, *Weissenberg* (2, 3, 4, 5) has pointed out that its establishment would be simplified if both sets of coexisting variables, traction forces and deformations, were referred to the same geometrical objects in the medium. As the traction forces refer to plane areas it would be helpful to describe deformations with respect to the same plane areas so that relations between coexisting quantities at a point could be studied separately for each plane through the point. He has pointed out further that the required equation concerns variables for whose description directions as well as magnitudes must be specified, and that it may be possible to establish an equation of state which specifies the dependence between the directions alone in a universal manner, even when the dependence of the magnitudes may vary from one medium to another and from one point to another and is left unspecified. *Weissenberg* has proposed such an equation of state which for isotropic materials and homogeneous deformations may be formulated as the following principle[2]):

"The traction force across a plane lies always in the same space in which the normal to the plane is contained when it sweeps through the medium from an initial state of isotropic symmetry to an arbitrarily chosen terminal state."

The principle is trivial when the space containing the normals is three-dimensional; it may be deduced from symmetry considerations when the space is one-dimensional. Its main significance lies in the assumption it makes for a two-dimensional space and therefore in its application to elastic media in which the traction forces are independent of the previous history of deformation. The principle has been presented as an "elasticity law" in various formulations (2, 3, 4, 5) corresponding to different aspects of the restrictions it imposes on the mechanical behaviour. Though not fully determining the mechanical behaviour of the medium the principle can restrict it with far-reaching consequences. It was for example the premise from which the pressure distribution in laminar shear of general visco-elastic liquids was predicted (3) [compare also the review of *Jobling* and *Roberts* (6)].

In this paper *Weissenberg*'s rheological equation of state is presented in terms of linear dependence of vectors. Various formulations of the elasticity law are interrelated and shown to be consistent with each other and with various other special rheological equations of state that are known to be valid for certain idealized materials and conditions.

[2]) (*Weissenberg*, private communication).

2. Deformations and Forces Referred to a Common System

We shall show in this section how the description of deformations of a medium may be modified in such a way that the deformation is specified at a test point by vectors that are linear vector functions of the same system of plane areas as are the traction forces.

A. Assumptions, notation

We assume that all the mechanical variables are described in a *Galilean* system of reference fixed in three-dimensional metrical space. We assume further that they are given as continuous regular functions of the coordinates in terms of fields of scalars, vectors, and tensors of higher order.

We shall use conventional vector and tensor algebra. In some instances we shall express a vector or a dyadic by a representative component, subscript indices denoting covariance and superscript indices contravariance, and we shall imply summation from one to three with respect to an index repeated in a term. In other instances we shall express a vector or a dyadic by a bold-type symbol, a small or capital letter respectively, without specifying whether co- or contravariant components should be used; a dot will then denote inner multiplication.

Anti-symmetric tensors are sometimes identified with quantities of lower order, the "pseudo-tensors" or "tensor densities and capacities" (7). We shall avoid the use of pseudo-tensors—in the identification of plane areas or of stress, for example—by forming from them true tensors with the help of a weight factor $g^{-k/2}$, where g is the determinant of the fundamental metrical tensor g_{ij} and k indicates the weight (8) of the pseudo-tensor.

We shall deal here only with homogeneous fields of traction forces and deformations (changes in relative position of mass elements) since the study is confined to the rheological equation of state which is here assumed, as in most treatments, to be independent of the space derivatives of forces and deformations. (Heterogeneous fields must of course be considered in the equilibrium equations and the conditions of preservation of continuity, which are needed to set up an equation of motion.) In a homogeneous field of deformation straight lines and planes remain respectively straight lines and planes, pairs of parallel lines or planes remain parallel,

and equidistant pairs of points, lines or planes remain equidistant. A homogeneous field of traction forces entails vanishing resultant body forces, therefore, if gravity is neglected, acceleration of the medium may be neglected.

Since rigid body displacements do not enter into the equation of state and the medium is not accelerated we may without loss of generality place the origin of the coordinate system into the test point in the medium in every state of deformation.

We shall study a medium passing through a series of rheological states, starting from a fixed state at time $t = t_0$ to a terminal state at a variable time $t = t$. A physical quantity will be represented by the same symbol in all states, but specific reference to the initial state will be indicated by a superscription 0, e. g. $\mathring{\mathbf{v}}$.

B. Orientation vector

Let us mark in the medium a tetrahedron $OXYZ$ (fig. 1) formed from three reference planes through the origin and an arbitrary test plane cutting the reference planes along the lines XY, YZ, ZX. Each of the tetrahedron's facets may be represented by a vector orthogonal to it, directed outward and of length equal to twice the area of the facet; for example the vector $\mathbf{n}_{(Y)}$ representing the facet opposite point Y equals

$$\mathbf{n}_{(Y)} = g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} \times \mathbf{z}) , \qquad [2.1]$$

where $\mathbf{x}$ and $\mathbf{z}$ are the position vectors of the points X and Z and the bracket contains their vector product. We shall call the vector $\mathbf{n}_{(Y)}$ the "orientation vector" of the facet OXZ. The orientation vector representing the test plane is denoted by $\mathbf{n}$ without identification index; it equals

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{y} - \mathbf{x}) \times (\mathbf{z} - \mathbf{x}) = \\ &= g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{y} \times \mathbf{z} - \mathbf{x} \times \mathbf{z} - \mathbf{y} \times \mathbf{x} + \mathbf{x} \times \mathbf{x}) = \\ &= - g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{z} \times \mathbf{y}) - g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} \times \mathbf{z}) - g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{y} \times \mathbf{x}) = \\ &= - \mathbf{n}_{(X)} - \mathbf{n}_{(Y)} - \mathbf{n}_{(Z)} . \end{aligned} \qquad [2.2]$$

C. Force vector

The tetrahedron $OXYZ$ will be used as a common reference object for both, forces and deformations. We shall first briefly recall the definition of traction forces and the derivation of the stress tensor. The traction force on a given element of cross section in the medium is defined as the force that would be required, if the medium were severed across that element, to keep its two parts in their mutual position. The traction forces on the four facets of the tetrahedron (fig. 1) must add up to zero to preserve the equilibrium of forces, if body forces are absent. Denoting by $\mathbf{f}_{(X)}$, $\mathbf{f}_{(Y)}$, $\mathbf{f}_{(Z)}$ and $\mathbf{f}$ the traction forces acting on the facets with corresponding indices we obtain

$$\mathbf{f} = - \mathbf{f}_{(X)} - \mathbf{f}_{(Y)} - \mathbf{f}_{(Z)} . \qquad [2.3]$$

Comparing [2.3] with [2.2] we find, since $\mathbf{n}_{(X)}$, $\mathbf{n}_{(Y)}$ and $\mathbf{n}_{(Z)}$ are linearly independent, that there is one and only one dyadic $\mathbf{F}$ which satisfied the equations (cf. 9, p. 140)

$$\mathbf{f}_{(X)} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}_{(X)} , \quad \mathbf{f}_{(Y)} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}_{(Y)} , \quad \mathbf{f}_{(Z)} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}_{(Z)} \qquad [2.4]$$

and

$$\mathbf{f} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} .^{3}) \qquad [2.5]$$

This equation shows that the traction force $\mathbf{f}$ is a linear vector function of the test area. The dyadic $\mathbf{F}$, which affiliates with every test area a traction force, is called the stress tensor.

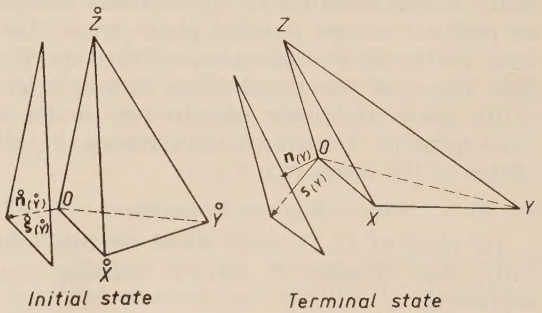


Fig. 1. Orientation vector $\mathbf{n}$ and separation vector $\mathbf{s}$

We may resolve the traction force on a test area into three mutually perpendicular component vectors chosen with reference to the test plane as the tangential, normal and cross component vectors. The cross component vector has by definition identically zero magnitude. The normal component vector describes a tension or compression according to its sign. The tangential component vector describes the shearing force operating on the test area.

D. Separation vector

In order to obtain a measure of deformation analogous to that of the traction forces, let us imprint in the medium four lines which

[3]) In the equation as usually given, both $\mathbf{f}$ and $\mathbf{n}$ are divided by the magnitude of the area of $\mathbf{n}$ and the vector $\mathbf{f}/(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n})^{\frac{1}{2}}$ is the reduced traction force or stress vector. We need not introduce this vector here since we deal with a homogeneous field where we may consider a finite area.

define vectors $\mathbf{s}_{(X)}$, $\mathbf{s}_{(Y)}$, $\mathbf{s}_{(Z)}$, $\mathbf{s}$ coincident with the orientation vectors on the tetrahedron's facets in the initial state, at time $t = t_0$. We thus have

$$\mathring{\mathbf{s}}_{(\mathring{X})} = \mathring{\mathbf{n}}_{(\mathring{X})} \text{ , etc.} \qquad [2.6]$$

and

$$\mathring{\mathbf{s}} = \mathring{\mathbf{n}} \qquad [2.7]$$

and it follows from [2.2] that

$$\mathring{\mathbf{s}} = -\mathring{\mathbf{s}}_{(\mathring{X})} - \mathring{\mathbf{s}}_{(\mathring{Y})} - \mathring{\mathbf{s}}_{(\mathring{Z})} . \qquad [2.8]$$

The vectors $\mathbf{s}$ will be called "separation vectors". They play the role of spacing bars [2] each linking a point on the facet to which it belongs with a point on a parallel plane a given distance apart.

When the medium is deformed the separation vectors imprinted in it are no longer generally equal, either in magnitude or direction, to the orientation vectors of the same facets. Fig. 1 shows the separation vector in the initial state where it coincides with the orientation vector, and in a terminal state where it indicates the mutual change of position of two parallel plane areas. The sum of the four separation vectors on the four facets of the tetrahedron is zero in the initial state and must remain zero under a homogeneous transformation. Hence in all states of the medium

$$\mathbf{s} = -\mathbf{s}_{(X)} - \mathbf{s}_{(Y)} - \mathbf{s}_{(Z)} . \qquad [2.9]$$

In view of [2.2] there must be one and only one dyadic $\mathbf{S}$ which satisfies the equations

$$\mathbf{s}_{(X)} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}_{(X)}, \ \mathbf{s}_{(Y)} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}_{(Y)}, \ \mathbf{s}_{(Z)} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}_{(Z)} \qquad [2.10]$$

and

$$\mathbf{s} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} . \qquad [2.11]$$

This equation shows that the separation vector $\mathbf{s}$ is a linear vector function of the test area. The dyadic $\mathbf{S}$ which affiliates with every test area a separation vector is here called the separation tensor.

We may resolve the separation vector on a test area into three mutually perpendicular component vectors, the tangential, normal and cross component. The cross component vector has by definition identically zero magnitude. The normal component vector, in conjunction with the separation vector in the initial state, describes a change in distance between parallel planes, i. e. an extension or contraction according to its sign. The tangential component vector describes the shearing movement of one plane past another.

E. Physical meaning of the separation tensor

Having found a description of the deformations in a form analogous to that of the traction forces we are left only with the task of evaluating equation [2.11] for a given relative movement and of linking it with conventional descriptions of strain. Let us consider a homogeneous movement of the medium from an initial to a terminal state. Such a movement will here be represented by a centred affine transformation such that a point X marked in the medium changes its coordinates from $\mathring{x}^j$ in the initial state to x^i in a terminal state, where

$$x^i = a^i_{.j}\, \mathring{x}^j . \qquad [2.12]$$

The coefficients $a^i_{.j}$ form the transformation matrix whose determinant $a^i_{.j}$ (or $|A|$ for short) is called the *Jacobian* of the transformation. It is assumed that any movement of the medium must be single-valued and reversible; we exclude therefore transformations with a zero or negative *Jacobian*. For the allowed movements we can find inverse transformations to [2.12] namely

$$\mathring{x}^i = \bar{a}^i_{.j}\, x^j , \qquad [2.13]$$

where the constants $\bar{a}^i_{.j}$ are defined by the relations

$$a^j_{.i}\, \bar{a}^i_{.k} = \delta^j_{.k} . \qquad [2.14]$$

We may regard the coordinates $\mathring{x}^i$ and x^j as the components of vectors $\mathring{\mathbf{x}}$ and $\mathbf{x}$ termed the position vectors of the point X[4]). Equations [2.12] and [2.13] may then be formally rewritten as equations showing one position vector to be a linear vector function of another, namely

$$\mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \mathring{\mathbf{x}} \qquad [2.12']$$

and

$$\mathring{\mathbf{x}} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{x} ; \qquad [2.13']$$

$\mathbf{A}$ is a dyadic with components $a^j_{.i}$ and $\mathbf{A}^{-1}$ its reciprocal dyadic with components $\bar{a}^i_{.k}$ defined by the relation

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I} , \qquad [2.14']$$

where $\mathbf{I}$ is the unit dyadic with components $\delta^j_{.k}$.

An orientation vector $\mathbf{n}$ of an imprinted plane area in the initial state is related to the orientation vector of the same plane area in the terminal state by the equation (Appendix I)

$$\mathring{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{A}'}{|A|} \cdot \mathbf{n} , \qquad [2.15]$$

where $\mathbf{A}'$ denotes the transpose of $\mathbf{A}$.

[4]) The coordinates of a point behave in centred homogeneous transformations as components of a vector. They could not be represented by a vector if more general transformations were considered (cf. 10, p. 5).

A separation vector transforms like the position vector in equation [2.12], so that

$$\mathbf{s} = \mathbf{A} \cdot \mathring{\mathbf{s}} . \qquad [2.16]$$

From [2.16] and [2.15] we obtain in view of [2.7] for an orientation vector and a separation vector, both affiliated with the same plane,

$$\mathbf{s} = \mathbf{A} \cdot \mathring{\mathbf{s}} = \mathbf{A} \cdot \mathring{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}'}{|A|} \cdot \mathbf{n} . \qquad [2.17]$$

Comparing [2.17] with [2.11] we find that the separation tensor there introduced equals

$$\mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}' / |A| . \qquad [2.18]$$

This dyadic is symmetrical since its transposed dyadic $\mathbf{S}'$ can be shown to be identical with it,

$$\mathbf{S}' = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}' / |A|)' = \mathbf{A}'' \cdot \mathbf{A}' / |A| = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}' / |A| = \mathbf{S} . \qquad [2.19]$$

Its characteristic values clarify its geometric meaning when they are given in terms of extension ratios. It is shown in Appendix II that

$$S_i = \lambda_i^2 / \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (i = 1, 2, 3) , \qquad [2.20]$$

where S_i is one of the characteristic values of $\mathbf{S}$, and λ_i are extension ratios in the three principal directions.

Let us now compare [2.18] with other measures of strain. The *Eulerian* strain derived from the change in length of a line element with reference to point coordinates in the terminal state is (cf. 11, p. 30)

$$2\,\mathbf{E} = \mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1} \cdot (\mathbf{A}^{-1})' . \qquad [2.21]$$

The *Lagrangian* strain[5]) derived from the change in length of a line element with reference to point coordinates in the initial state is

$$2\,\mathbf{L} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}' - \mathbf{I} . \qquad [2.22]$$

Apart from the unity term the separation tensor in [2.18] becomes equal to the *Langrangian* strain when the *Jacobian* $|A|$ equals unity, i. e. in an equivoluminar deformation.

Other measures of strain, reviewed elsewhere (11), are functions of the dyadic $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}'$ and their relation to the separation tensor is easily established. The choice of a measure of strain is arbitrary and justified in any particular application by its advantages specific to that application. We leave the choice of a strain measure open at this stage; we shall however find later that *Weissenberg*'s equation of state may be formulated in a simple way if any of a wide but restricted set of strain measures is chosen.

[5]) Also known as *Green*'s strain measure (12).

3. Principle of Linear Interdependence

Let us now formulate *Weissenberg*'s principle as a linear interdependence of coexisting deformations and forces. We mark in a medium in its initial state a test point O and a plane test area through it. This area can then be identified in every deformed state through which the medium passes and defines at O an orientation vector in the direction of its normal. We then mark in the medium in every rheological state, at time t, a point $B_{(t)}$ whose position vector $\mathbf{b}_{(t)}$ coincides in that state with the orientation vector of the test plane. Having taken the medium from its initial to a terminal state through a series of intermediate states we thus obtain imprinted in the medium a set of points each of which is related to the test area's past history. The vector $\mathbf{b}_{(t_0)}$, coincident with the orientation vector in the initial state is identical with the separation vector. We may determine the rank $R(\mathbf{b}_{(t)})$ of the set of vectors $\mathbf{b}_{(t)}$, i. e. the maximum number of linearly independent vectors in the set. This rank does not exceed three in three-dimensional space and must be larger than zero as we consider the vectors $\mathbf{b}_{(t)}$ to be non-zero, thus

$$1 \leq R(\mathbf{b}_{(t)}) \leq 3 . \qquad [3.1]$$

The postulated principle may now be formulated as follows:

"Given a set of vectors each of which coincides at some instant with the orientation vector of a test area during the history of deformation of an initially isotropic medium, this set retains its rank unaltered when the traction force on the test area is included in it." This statement is expressed symbolically as

$$R(\mathbf{f}, \mathbf{b}_{(t)}) - R(\mathbf{b}_{(t)}) = 0 . \qquad [3.2]$$

In an interpretation of the postulate we may dismiss the non-degenerate case when the medium is deformed in such a way that the vectors $\mathbf{b}_{(t)}$ lie on a curved surface so that their system is of rank three. The postulate is true but trivial in this case and does not provide any new information about the traction forces. This leaves for discussion the degenerate case of coplanarity of all the vectors $\mathbf{b}_{(t)}$ in which the system is of rank two, and the yet more degenerate case of collinearity in which it is of rank one.

In the case of collinearity the medium may extend or contract perpendicularly to the test plane but at no time during the process of deformation does a shearing movement take place between the test area and areas

parallel to it. The stated principle then requires that the traction force on the area be normal to it, i. e. that it be a tensile or compressive force. The truth of this statement may be deduced from considerations of symmetry in an initially isotropic medium, and its validity has been generally accepted.

In the case of coplanarity the medium may extend or contract as previously and the test area may in addition be sheared relative to a parallel area but this shearing movement must not take a new direction during the course of deformation. The stated principle then requires that the traction force on the test area lie in the plane defined by its movement relative to a parallel area. This is an assumption that cannot be proved theoretically and must be subjected to experimental check.

In many practical instances the succession of deformations is restricted to remain within the degenerate movement in which the vectors $\mathbf{b}_{(t)}$ are coplanar for any test area. In addition, as pointed out earlier, all deformations of elastic media may here be treated as degenerate cases because the traction forces in the terminal state are independent of the history preceding that state. In visco-elastic or plasto-elastic media traction forces may sometimes be considered to be functions of an elastic component alone which is determined from the recovery of the medium after removal of all external forces.

We shall confine the treatment in the next section to elastic media and consider the various formulations in which *Weissenberg*'s principle has been presented. The treatment applies in some cases also to the elastic components of inelastic media.

4. Rheological Equation of State for Isotropic Elastic Media

A. Law referring to one test plane

In an elastic medium we need consider for any test area only two of the imprinted vectors $\mathbf{b}_{(t)}$, namely the one that coincides with the area's orientation vector in the initial state (the separation vector **s**) and the one that coincides in the terminal state; this vector may be replaced by the orientation vector **n** itself when the medium is studied in its terminal state. The principle expressed by equation [3.2] thus becomes

$$R(\mathbf{f}, \mathbf{s}, \mathbf{n}) = R(\mathbf{s}, \mathbf{n}) = \begin{matrix} 1 \\ > \\ 2 \end{matrix} . \qquad [4.1]$$

Collinearity of the two vectors **s** and **n**, (that is $R(\mathbf{s}, \mathbf{n}) = 1$,) holds for at least three mutually perpendicular planes in any elastic medium. These planes define the principal strain directions and equation [4.1] then requires that the traction forces **f** on these planes also lie in these directions. This means that the principal directions of stress coincide with those of strain for an isotropic medium, a generally accepted maxim. Assuming the validity of [4.1] we need not make in addition the usual assumption that the stress tensor be symmetrical since this follows when the three principal stress directions are mutually perpendicular (13, p. 228). If the separation vector and the orientation vector are collinear for all planes in the medium the strain is isotropic and the stress must also be isotropic. The postulated principle does not provide any further information in the case of collinear vectors and the following discussion will be confined to the more general case when **s** and **n** are coplanar; it will include collinearity but will no longer direct attention to the additional restrictions this imposes.

Generally, for any area through the test point we may express the condition [4.1] as follows:

Elasticity law, formulation I a: "The traction force on any plane area in a deformed elastic medium is coplanar with the normal and the separation vector of that area" (2). Condition [4.1] requires that the *Gram* determinant of the three vectors **n**, **s** and **f**, be zero (14, p. 29) and the law may be given by the equation

$$\Gamma(\mathbf{n}, \mathbf{s}, \mathbf{f}) \equiv \begin{vmatrix} \mathbf{n}\cdot\mathbf{n} & \mathbf{n}\cdot\mathbf{s} & \mathbf{n}\cdot\mathbf{f} \\ \mathbf{s}\cdot\mathbf{n} & \mathbf{s}\cdot\mathbf{s} & \mathbf{s}\cdot\mathbf{f} \\ \mathbf{f}\cdot\mathbf{n} & \mathbf{f}\cdot\mathbf{s} & \mathbf{f}\cdot\mathbf{f} \end{vmatrix} = 0 . \qquad \begin{matrix}[4.2] \\ [\text{Ia}]\end{matrix}$$

When **s** and **f** lie in a common plane that is normal to the test area the following condition is obvious from their geometric image:

Formulation I b: "For any plane in a deformed isotropic elastic medium the normal, tangential and cross components of the traction force lie in the same directions as the corresponding components of the separation vector." This condition was first derived (2) from considerations about similitude in the angular distribution of traction forces and relative displacements of planes. It requires a geometrically similar distribution of the projections of forces and displacements on the test plane, when areas through a test point are considered whose orientation varies over the full space angle. Since this condition is not altered by the addition of

an isotropic stress or strain it was called "anisotropic similitude". It is also sometimes referred to as "projectional similitude".

It will be noted that the rheological equation of state as formulated so far is independent of the lengths of the vectors involved and therefore invariant to changes in their measure.

B. Laws referring to test planes of any orientation

So far we have confined the discussion to traction forces and separation vectors affiliated with one test area in the deformed medium. We shall now examine their distribution round the full space angle and find the implications of the stated principle.

A test area in the terminal state is represented by its orientation vector $\mathbf{n}$, and affiliated with it are a separation vector $\mathbf{s}$ and a traction force $\mathbf{f}$. We have already established the linear vector relations

$$\mathbf{f} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} \qquad [2.5]$$

$$\mathbf{s} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \qquad [2.11]$$

to which we may add the identity

$$\mathbf{n} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{n} \qquad [4.3]$$

(where $\mathbf{I}$ is the unit dyadic). When these relations are inserted in equation [4.2] it becomes

$$\Gamma(\mathbf{I} \cdot \mathbf{n},\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{n},\ \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}) = 0 \qquad [4.4]$$

which is always fulfilled when

$$\Gamma(\mathbf{I}, \mathbf{S}, \mathbf{F}) \equiv \begin{vmatrix} \mathbf{I}..\mathbf{I} & \mathbf{I}..\mathbf{S} & \mathbf{I}..\mathbf{F} \\ \mathbf{S}..\mathbf{I} & \mathbf{S}..\mathbf{S} & \mathbf{S}..\mathbf{F} \\ \mathbf{F}..\mathbf{I} & \mathbf{F}..\mathbf{S} & \mathbf{F}..\mathbf{F} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{(cf. App. III)} \qquad [4.5]$$

This is easily shown to be also a necessary condition if [4.2] is to be valid for any plane area through the test point (App. III). Equation [4.5] is therefore another equivalent expression for the elasticity law.

Let us now consider equal test areas of different orientations and compare the normal components of their affiliated vectors. Let respectively $\mathbf{n}$ and $\bar{\mathbf{n}}$ be the orientation vectors of the two areas. Let $\boldsymbol{p}$ be a unit vector in the direction of $\mathbf{n}$ and let the dyadic $\mathbf{N}$ be defined as the outer product of $\mathbf{n}$ and $\boldsymbol{p}$,

$$\mathbf{N} = \mathbf{n}\,\boldsymbol{p}\,, \qquad [4.6]$$

or in components

$$N^{ij} = n^i p^j\,. \qquad [4.6']$$

Further, let $\mathbf{s}$ and $\mathbf{f}$ be respectively separation vector and traction force affiliated with $\mathbf{n}$. All the corresponding tensors affiliated with $\bar{\mathbf{n}}$ will be marked by bars.

The magnitudes of the normal components of the vectors $\mathbf{f}$, $\mathbf{s}$ and $\mathbf{n}$ are

$$\begin{aligned} (\mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_n)^{\frac{1}{2}} &= \boldsymbol{p} \cdot \mathbf{f} = \boldsymbol{p} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{F}..\mathbf{N} \\ (\mathbf{s}_n \cdot \mathbf{s}_n)^{\frac{1}{2}} &= \qquad\qquad = \mathbf{S}..\mathbf{N} \\ (\mathbf{n}_n \cdot \mathbf{n}_n)^{\frac{1}{2}} &= \qquad\qquad = \mathbf{I}..\mathbf{N} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n})^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \qquad [4.7]$$

with analogous relations for the barred quantities, viz.

$$\begin{aligned} (\bar{\mathbf{f}}_{\bar{n}} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{\bar{n}})^{\frac{1}{2}} &= \mathbf{F}..\bar{\mathbf{N}} \\ (\bar{\mathbf{s}}_{\bar{n}} \cdot \bar{\mathbf{s}}_{\bar{n}})^{\frac{1}{2}} &= \mathbf{S}..\bar{\mathbf{N}} \\ (\bar{\mathbf{n}} \cdot \bar{\mathbf{n}})^{\frac{1}{2}} &= \mathbf{I}..\bar{\mathbf{N}}\,. \end{aligned} \qquad [4.8]$$

As the areas are of equal magnitude,

$$0 = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n})^{\frac{1}{2}} - (\bar{\mathbf{n}} \cdot \bar{\mathbf{n}})^{\frac{1}{2}} = \mathbf{I}..(\mathbf{N} - \bar{\mathbf{N}})\,. \qquad [4.9]$$

When equation [4.5] is fulfilled then there exist three scalars $c_{(i)}$ such that

$$0 = c_{(1)}\,\mathbf{I} + c_{(2)}\,\mathbf{S} + c_{(3)}\,\mathbf{F} \quad \text{(cf. App. III)} \qquad [4.10]$$

from which we deduce by multiplying each term by the same tensor

$$0 = c_{(1)}\,\mathbf{I}..(\mathbf{N} - \bar{\mathbf{N}}) + c_{(2)}\,\mathbf{S}..(\mathbf{N} - \bar{\mathbf{N}}) + c_{(3)}\,\mathbf{F}..(\mathbf{N} - \bar{\mathbf{N}})\,, \qquad [4.11]$$

or in view of [4.9] and [4.7], [4.8],

$$c_{(2)}\,[(\mathbf{s}_n \cdot \mathbf{s}_n)^{\frac{1}{2}} - (\bar{\mathbf{s}}_{\bar{n}} \cdot \bar{\mathbf{s}}_{\bar{n}})^{\frac{1}{2}}] = c_{(3)}\,[(\mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_n)^{\frac{1}{2}} - (\bar{\mathbf{f}}_{\bar{n}} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{\bar{n}})^{\frac{1}{2}}]\,. \qquad [4.12]\ [\text{II}]$$

Unless strain and stress are isotropic, the constants $c_{(2)}$ and $c_{(3)}$ both differ from zero and the equation [4.12] means:

Elasticity law. Formulation II: "Plane test areas of different orientation but equal magnitude are subject to the same normal components of traction force if the normal components of their separation vectors are equal." This law is not only necessary but also sufficient for coplanarity of every triplet of vectors affiliated with any area through the test point. It was given earlier (5) in terms of distance changes of parallel planes.

Having derived a relation between the normal components of the vectors affiliated with differently orientated areas, we now proceed to derive the corresponding law for the tangential components. The validity of the stated principle assumed, the tangential components $\mathbf{s}_t$ and $\mathbf{f}_t$ lie in the same directions. Let $\boldsymbol{t}$ be a unit vector in this direction, let the dyadic $\mathbf{T}$ be defined as the outer product of $\mathbf{n}$ and $\boldsymbol{t}$ and let all the corresponding barred tensors be introduced. We then derive equations analogous to [4.7]–[4.11] in which the indices n are replaced by indices t, $\boldsymbol{p}$ is replaced by $\boldsymbol{t}$, and $\mathbf{N}$ by $\mathbf{T}$. There is one notable difference:

Whereas equation [4.9] is fulfilled only for areas of equal magnitude, equation

$$0 = \mathbf{I} \cdot \cdot (\mathbf{T} - \bar{\mathbf{T}}) \qquad [4.13]$$

holds identically. We obtain

$$c_{(2)} \left[(\mathbf{s}_t \cdot \mathbf{s}_t)^{\frac{1}{2}} - (\bar{\mathbf{s}}_t \cdot \bar{\mathbf{s}}_t)^{\frac{1}{2}} \right] = c_{(3)} \left[(\mathbf{f}_t \cdot \mathbf{f}_t)^{\frac{1}{2}} - (\bar{\mathbf{f}}_t \cdot \bar{\mathbf{f}}_t)^{\frac{1}{2}} \right], \qquad [4.14]\ [\text{III}]$$

which may be interpreted as

Elasticity law. Formulation III: "Plane test areas of different orientation are subject to the same tangential components of traction force if the tangential components of their separation vectors are equal." This law is also sufficient as well as necessary for coplanarity of every triplet of vectors affiliated with any area through the test point. It was given earlier[6]) in terms of relative tangential movements of unit planes.

C. Laws relating stress and strain

Let us now try to express the elasticity law as a relation between stress and strain in a medium. This relation depends on the particular measures used. It has been shown in equation [4.5] that linear dependence of unit dyadic, stress tensor and separation tensor, coexisting at any point, expresses the proposed law. If μ_1, μ_2, μ_3, μ_4 are four arbitrary scalars and we define the strain tensor $\boldsymbol{S}$[7]) and the stress tensor $\boldsymbol{F}$[7]) by any of the dyadics

$$\boldsymbol{S} = \mu_1 \mathbf{I} + \mu_2 \mathbf{S} \qquad [4.15]$$

and

$$\boldsymbol{F} = \mu_3 \mathbf{I} + \mu_4 \mathbf{F} \qquad [4.16]$$

we may derive from [4.5], more generally,

$$\Gamma(\mathbf{I}, \boldsymbol{S}, \boldsymbol{F}) = 0\,, \qquad [4.17]\ [\text{IV a}]$$

or expressing stress explicitly as a function of strain

$$\boldsymbol{F} = A\,\mathbf{I} + B\,\boldsymbol{S}\,. \qquad [4.18]\ [\text{IV b}]$$

A and B are scalars but not necessarily constants, they may be scalar functions of stress and strain and may differ from point to point within a medium. We shall therefore refer to equation [4.18] as a quasi-linear rather than a linear relation. The elasticity law may be stated as

Formulation IV: "The relation of stress to strain is quasi-linear, provided suitable measures of stress and strain are chosen."

Suitable measures are all those that fulfil equations [4.15] and [4.16]. The only stress measure in common use which fulfils [4.16] is the dyadic $\mathbf{F}$ itself, and we have anticipated this when calling $\mathbf{F}$ the stress tensor. The separation tensor $\mathbf{S}$ fulfils [4.15] but it is not a convenient measure of strain since it does not vanish when the medium is undeformed (cf. 15, p. 37); however, $\mathbf{S} - \mathbf{I}$ may be used as a strain measure. The *Lagrange* strain also fulfils [4.15] for $\mu_1 = \frac{1}{2}$, $\mu_2 = \frac{1}{2}\, V/\mathring{V}$ (volume change) and thus makes the elasticity law a quasi-linear relation. The elasticity law may be given in any other measure of strain but not generally in as simple a form as [4.18]. All the stress-strain relations given below refer to suitable measures for which the law can be expressed in this simple form.

Equation [4.18] shows the tensor $\boldsymbol{F}$ composed of an isotropic component $A\,\mathbf{I}$ and a generally anisotropic component $B\,\boldsymbol{S}$. Subtracting from $\boldsymbol{F}$ an isotropic tensor with the same trace as $\boldsymbol{F}$ we obtain the stress deviator $\boldsymbol{F}_d$; in an analogous manner we obtain from $\boldsymbol{S}$ the strain deviator $\boldsymbol{S}_d$. It follows from [4.18] that

$$\boldsymbol{F}_{is} + \boldsymbol{F}_d = A\,\mathbf{I}_{is} + B\,\boldsymbol{S}_{is} + B\,\boldsymbol{S}_d \qquad [4.19]$$

(where the subscript "is" denotes an isotropic tensor) and we see that the deviators are proportional,

$$\boldsymbol{F}_d = B\,\boldsymbol{S}_d\,. \qquad [4.20]$$

The stress deviator plays an important role in the theory of plasticity (16, p. 105), the strain deviator however appears to have little mechanical significance unless strains are infinitesimally small[8]) and relation [4.20] is therefore not as useful as it may appear.

We have so far stated the equation of state in forms that are independent of the choice of a reference system. Some useful relations may be found if we choose a *cartesian* system of reference to describe strain and stress in the terminal state of the medium. The difference between co- and contravariance vanishes and we may use subscripts for all components. In *cartesian* coordinates equation [4.18] may be expressed by nine equations between the components of the tensors, viz:

$$F_{ij} = A\,\delta_{ij} + B\,S_{ij}\,. \qquad [4.21]$$

Of these no more than six equations are different, because of symmetry of the

[6]) (*Weissenberg*, private communication).

[7]) Printed in ***bold italics*** to distinguish the more general dyadics from the special ones used so far.

[8]) An example of deviatoric strain in the *Lagrange* strain measure is the deformation of a cube into a parallelepiped while its space diagonals retain their lengths. For small strains the deviatoric strain approximates distortion without change in volume (15, p. 23).

tensors. By subtracting from any of these equations another in which the indices are cyclically permuted we obtain equations

$$F_{au} - F_{bv} = B\,(S_{au} - S_{bv})\,, \qquad [4.22]$$

where the sets of numbers a, b, c and u, v, w are introduced to denote even permutations of the numbers 1, 2, 3. Provided the difference on the right hand side of [4.22] is not zero we may write (3)

$$\frac{F_{au} - F_{bv}}{S_{au} - S_{bv}} = \frac{F_{bv} - F_{cw}}{S_{bv} - S_{cw}} = \frac{F_{cw} - F_{au}}{S_{cw} - S_{au}} = B\,. \qquad [4.23]\ [\text{IV c}]$$

Equations [4.22] and [4.23] take an especially simple form in a coordinate system with axes in the principal strain and stress directions. Denoting the principal values by single indices we obtain

$$F_i - F_j = B\,(S_i - S_j) \qquad [4.22']$$

and provided the principal strain values are all different (2, 4)

$$(F_1 - F_2):(F_2 - F_3):(F_3 - F_1) = \\ = (S_1 - S_2):(S_2 - S_3):(S_3 - S_1)\,. \qquad [4.23']\ [\text{IV d}]$$

D. Law restricting the choice of a strain-energy function

The various formulations of the elasticity law are valid whenever the stress in the terminal deformed state of a medium is independent of the history of deformation. This condition might be taken as the definition of elasticity, but it is customary to define elasticity in a narrower sense by the existence of a strain potential (strain-energy function). The increase δW of a strain-energy function is given in our notation by (cf. 17, p. 365)[9])

$$\delta W = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \sum_{i=1}^{3} F_i\, \delta\lambda_i/\lambda_i\,, \qquad [4.24]$$

where the λ_i are the extension ratios in the principal directions and the F_i are the principal stress values.

Let us find the conditions imposed on a strain-energy function by the suggested elasticity law. For this purpose we try to express the stress explicitly as a function of strain. The strain-energy function W is an isotropic function of strain and may be expressed in terms of any three independent strain invariants. Choosing the invariants I_1, I_2, I_3 such that

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2\,, \qquad [4.25]$$

we obtain for each principal stress value (17, p. 366)

$$F_i = C_1 \lambda_i^2 + C_2\, 1/\lambda_i^2 + C_3\,, \qquad [4.26]$$

where C_1, C_2, C_3 are functions of the invariants I_1, I_2, I_3 and of the partial differential coefficients of W with respect to the invariants. Using the *Cayley-Hamilton* equation (13, p. 226) we may express $1/\lambda_i^2$ in terms of positive powers of λ_i^2,

$$1/\lambda_i^2 = -\frac{1}{I_3}\,(\lambda_i^4 + I_1 \lambda_i^2 + I_2) \qquad [4.27]$$

which inserted in equation [4.26] gives

$$F_i = C_1' + C_2' \lambda_i^2 + C_3' \lambda_i^4\,. \qquad [4.28]$$

The λ_i^2 are the principal values of a strain measure for which *Weissenberg*'s elasticity law is given by equation [4.18]. Comparing [4.28] with [4.18] we see that the elasticity law requires that C_3' be zero,

$$0 = C_3' = -\frac{2}{\sqrt{I_3}}\,\frac{\partial W}{\partial I_2}\,, \qquad [4.29]$$

and since $I_3 \neq 0$,

$$0 = \frac{\partial W\,(I_1, I_2, I_3)}{\partial I_2}\,. \qquad [4.30]\ [\text{V}]$$

The elasticity law postulates that the strain-energy function (when such a function exists) be independent of the second strain invariant when the first and third invariants are held constant. To illustrate this point let us take a cube in the medium's initial state and deform it into a rectangular prism. An additional deformation into another rectangular prism with the same volume and same space diagonal alters I_2 but not the other strain invariants. According to equation [4.30] such an additional deformation does not change the elastic energy stored in the medium.

5. Discussion

We have so far stated the proposed rheological equation of state in various formulations and shown some of its implications. The question still remains whether the equation is universally valid. A physical principle of universal validity must be consistent with rules confirmed under restricted conditions. An exhaustive survey of equations of state proposed and verified for particular conditions, and an examination of their agreement with the above principle are beyond the scope of this paper. We shall list only a few conditions for which agreement can be easily shown and shall then briefly survey the evidence in favour and against general validity of the principle.

[9]) *Rivlin* (loc. cit.) uses the symbols α and p_x where we use respectively λ and F_i.

A. Consistency with other theories

a. Elastic media. The behaviour of an elastic medium under infinitesimal strain is governed by *Hooke*'s law which for an isotropic medium takes the form (11, p. 66)

$$\boldsymbol{F} = \lambda\,\delta\mathbf{I} + 2\,\mu\,\boldsymbol{S}\,, \qquad [5.1]$$

where λ and μ are the *Lamé* constants and δ the volume dilation. The strain tensor $\boldsymbol{S}$ in this equation is the common limit, for infinitesimally small strains, of a variety of strain measures including some that comply with equation [4.15] and for which the mechanical equation of state takes the simple form [4.18]. Comparing [5.1] with [4.18] we see that *Hooke*'s law is a special instance of the general law with the scalar A proportional to the strain invariant δ, and B a constant. The *Lamé* constants differ from one material to another but are in any one material independent of the deformation and of the position of the test point, whereas the scalars A and B in the general law are not required to be "material constants".

The behaviour of an elastic medium under finite strains is not generally known. The proposed elasticity law must certainly hold for some planes in the medium, namely, the planes that contain a principal strain axis. This statement is easily confirmed when a coordinate system is chosen with axes in the principal strain directions. The orientation vectors of the said planes have one zero component, say

$$n_3 = 0\,. \qquad [5.2]$$

Since $S_{ij} = 0$, $F_{ij} = 0$, when $i \neq j$, the separation vectors and the traction forces on the chosen test planes have components

$$\begin{aligned} s_3 &= S_{33}\,n_3 = 0 \\ f_3 &= F_{33}\,n_3 = 0 \end{aligned} \qquad [5.3]$$

and the three vectors $\mathbf{n}$, $\mathbf{s}$, and $\mathbf{f}$ all lie in the same plane, the plane of the axes 1 and 2. This proves the statement. When the state of deformation is of cylindrical symmetry all directions normal to the axis of symmetry are principal strain directions and every plane in the medium thus contains a principal strain axis; hence under cylindrically symmetrical deformations the elasticity law is fulfilled for all planes.

The relation of stress to finite strain is usually derived from an assumed strain-energy function (12). Some of these proposed functions, e. g. *Mooney*'s in its general form (cf. 18, p. 121) depend on the second strain invariant I_2 and disagree therefore with the condition [4.30] derived from the elasticity law. Other strain energy functions are independent of the second strain invariant and thus consistent with condition [4.30]. They include the function derived by *Treloar* (18) from considerations of entropy changes during the deformation of rubber and providing relations between the principal stresses and strains of the form

$$F_1 - F_2 = G\,(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \quad \text{etc.} \qquad [5.4]$$

in agreement with [4.22′].

b. Anelastic media. The behaviour of a visco-elastic medium under infinitesimal strains is often determined by *Boltzmann*'s superposition principle (19). According to this principle the stress in a medium's terminal state equals the sum of stress increments each of which is induced by a change in configuration during the previous history of the medium. A differential strain increment $d\boldsymbol{S}\,(\tau)$, between the times τ and $\tau + d\tau$ induces a stress increment $d\boldsymbol{F}\,(t)$ at the terminal time t, such that the deviatoric components $d\boldsymbol{F}_d$ and $d\boldsymbol{S}_d$ are related by

$$d\boldsymbol{F}_d = \Psi\,(t - \tau)\,d\boldsymbol{S}_d\,. \qquad [5.5]$$

The relaxation function Ψ depends on the period elapsing between the strain increment and the terminal state but is independent of spatial variables. The total stress deviator in the terminal state is the integral of (5.5) over all time intervals preceding this state. It is easy to demonstrate that *Weissenberg*'s principle holds when the behaviour of a medium is subject to superposition. The displacement increment of a test area is specified by the imprinted vectors $\mathbf{b}_{(\tau)}$ and $\mathbf{b}_{(\tau + d\tau)}$ coincident with the area's orientation vectors respectively before and after the increment took place. The increment of traction force is in view of [5.5] linearly dependent on these two vectors. The total traction force on the test area is therefore linearly dependent on the whole system of vectors $\mathbf{b}$, and this dependence is the condition required by the postulated principle.

When a conditioning function (20) must be introduced before superposition is applicable the resulting equation is still consistent with the stated principle, provided the conditioning function is isotropic.

The behaviour of a visco-elastic medium under finite strain has been described by generalized superposition equations which in the forms given (21) are consistent with the postulated equation of mechanical state.

B. Experimental verification

a. Elastic media. Experiments on tension (18, p. 117) and torsion (18, p. 243) of rubber gave results that did not strictly agree with the simple relations [5.4] derived for rubber. The equations used to obtain agreement with experimental data are inconsistent with the elasticity law discussed here. The strain-energy functions in rubber measured in further experiments (22) depend on the strain invariant I_2/I_3 and do therefore not comply with the proposed condition [4.30]. The rubber was assumed to be incompressible in all these experiments ($I_3 = 1$).

b. Anelastic media. Experiments on laminar shear of a great variety of materials and under various test conditions (6) gave results in good agreement with the proposed equation of mechanical state. This equation alone, among a number of different theories, predicted the measured pressure distribution in sheared liquids (23).

However, if universal validity of the equation is to be established, it is not as important to accumulate supporting evidence as it is to explain the reasons for apparently contradicting evidence. If the equation of mechanical state is shown to be invalid under certain conditions or for certain materials, it may remain a good first approximation and a useful basis for limited theoretical predictions, but it cannot become a fundamental law of mechanics.

c. Future research. Experimental studies on the validity of the Equation of Mechanical State should put emphasis on materials and conditions where apparent discrepancies occur, notably on highly strained elastic media.

Theoretical studies should determine the implications of a generalization to anisotropic materials, the basis of which has already been outlined[10]). The most promising approach to such generalization is the determination of the planes of symmetry of the stress, given the planes of symmetry of the material and the strain history.

Acknowledgement

The author is greatly indebted to Professor (emeritus) *K. Weissenberg* for his guidance and advice.

[10]) *Weissenberg*, private communication.

Appendix I

Transformation of an Orientation Vector

The orientation vector $\mathbf{n}$ of a plane area is defined as

$$\mathbf{n} = g^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} \times \mathbf{y}) , \qquad [I.1]$$

(where $\mathbf{x}$ and $\mathbf{y}$ are position vectors of points in the plane considered) or in components

$$n_i = g^{\frac{1}{2}} e_{ijk} x^j y^k ; \qquad [I.2]$$

$$\left(e_{ijk} \ldots \begin{array}{l} 1 \text{ for even permutations} \\ -1 \text{ ,, odd ,,} \\ 0 \text{ ,, equal pairs of indices} \end{array} \right) .$$

To derive its transformation law consider a transformation of the vectors $\mathring{\mathbf{x}}$ and $\mathring{\mathbf{y}}$ into $\mathbf{x}$ and $\mathbf{y}$ by the relations

$$x^j = a^j_r \mathring{x}^r \qquad [I.3]$$

$$y^k = a^k_s \mathring{y}^s ; \qquad [I.4]$$

the orientation vector becomes

$$n_i = g^{\frac{1}{2}} e_{ijk} a^j_r a^k_s \mathring{x}^r \mathring{y}^s . \qquad [I.5]$$

Multiplying both sides by a^i_p we obtain

$$a^i_p n_i = g^{\frac{1}{2}} e_{ijk} a^i_p a^j_r a^k_s \mathring{x}^r \mathring{y}^s =$$

$$= g^{\frac{1}{2}} |A| e_{prs} \mathring{x}^r \mathring{y}^s = |A| \mathring{n}_p \text{ [11])} \qquad [I.6]$$

where $\mathring{n}_p$ is a component of the orientation vector that belongs to the same plane in the initial state as $\mathbf{n}$ does in the terminal.

From [I.6] follows

$$\mathring{n}_p = n_i a_{\cdot p}/|A| \qquad [I.7]$$

or in symbolic notation

$$\mathring{\mathbf{n}} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{A}/|A| = \frac{\mathbf{A}'}{|A|} \cdot \mathbf{n} . \qquad [I.7']$$

This result is in agreement with *Brillouin*'s tranformation equation (7, p. 51) for the co-variant pseudo-vector of weight -1.

Appendix II

Characteristic Values of the Separation Tensor

In order to find the geometric meaning of the characteristic values S_i of the symmetric dyadic $\mathbf{S}$ let us consider three vectors $\mathbf{r}_{(i)}$ ($i \ldots 1, 2, 3$) in the dyadic's principal directions. The rectangle bordered on two sides by $\mathbf{r}_{(2)}$ and $\mathbf{r}_{(3)}$ has an orientation vector $\mathbf{n}_{(1)}$ in the direction of $\mathbf{r}_{(1)}$ whose magnitude is given by

$$\mathbf{n}_{(1)} \cdot \mathbf{n}_{(1)} = (\mathbf{r}_{(2)} \cdot \mathbf{r}_{(2)}) (\mathbf{r}_{(3)} \cdot \mathbf{r}_{(3)}) . \qquad [II.1]$$

Introducing the elongation ratios $\lambda_{(i)}$ which indicate the proportional changes in lengths of the vectors $\mathbf{r}_{(i)}$ when the medium is deformed,

$$\mathbf{r}_{(i)} \cdot \mathbf{r}_{(i)} = \lambda_i^2 \, \mathring{\mathbf{r}}_{(i)} \cdot \mathring{\mathbf{r}}_{(i)} \text{ (no summation)} , \qquad [II.2]$$

[11]) Compare (24 p. 11, footnote).

we derive from (II.1) for the orientation vector

$$\mathbf{n}_{(1)} \cdot \mathbf{n}_{(1)} = \lambda_2^2 \lambda_3^2 \, \mathring{\mathbf{n}}_{(1)} \cdot \mathring{\mathbf{n}}_{(1)} . \qquad [II.3]$$

Since by definition of the separation vector

$$\mathring{\mathbf{s}}_{(i)} \cdot \mathring{\mathbf{s}}_{(i)} = \mathring{\mathbf{n}}_{(i)} \cdot \mathring{\mathbf{n}}_{(i)} \text{ (no summation)} \qquad [II.4]$$

and $\mathring{\mathbf{s}}$ suffers the same proportional length change as $\mathring{\mathbf{r}}_{(i)}$ we obtain from (II.2) and (II.3)

$$\mathbf{s}_{(1)} \cdot \mathbf{s}_{(1)} = (\lambda_1^2/\lambda_2^2 \lambda_3^2) \, \mathbf{n}_{(1)} \cdot \mathbf{n}_{(1)} , \qquad [II.5]$$

which (except for an undetermined sign) gives the magnitude of the characteristic value

$$S_1 = \lambda_1/\lambda_2 \lambda_3 . \qquad [II.6]$$

Multiplying numerator and denominator by λ_1 ($\neq 0$) and remembering that the three vectors $\mathring{\mathbf{r}}_{(i)}$ define a rectangular prism whose volume $\mathring{V}$ changes by the deformation into

$$V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \mathring{V} , \qquad [II.7]$$

we obtain from equation [II.6]

$$S_1 = \lambda_1^2/\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \frac{\lambda_1^2}{V/\mathring{V}} . \qquad [II.8]$$

Analogous expressions hold for S_2 and S_3.

Appendix III

Linear Dependence of Tensors

The maximum number of linearly independent members of a set of vectors or dyadics will here be called the rank of the set. Let us first consider a vector set each of whose members $\mathbf{v}_{(i)}$ [12]) is the inner product of the same arbitrary non-zero vector $\mathbf{u}$ with a member $\mathbf{T}_{(i)}$ of a set of dyadics, so that

$$\mathbf{v}_{(i)} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{T}_{(i)} . \qquad [III.1]$$

The rank of the set of vectors $\mathbf{v}_{(i)}$ cannot exceed that of the set of dyadics $\mathbf{T}_{(i)}$. This statement is easily proved. When the set of dyadics is of rank R there exist $R + 1$ constants $c_{(i)}$ (not all zero) such that

$$\sum_{i=1}^{R+1} c_{(i)} \, \mathbf{T}_{(i)} = 0 \qquad [III.2]$$

for any $R + 1$ members of the set. In view of equation (III.1), with $\mathbf{u}$ non-zero, these constants must also fulfil the equation

$$\sum_{i=1}^{R+1} c_{(i)} \, \mathbf{v}_{(i)} = 0 \qquad [III.3]$$

for any $R + 1$ vectors $\mathbf{v}_{(i)}$ and the vector set cannot be of rank higher than R.

For any given set of dyadics $\mathbf{T}_{(i)}$ of rank $R \leq n$ in n-dimensional space there always exists a vector $\mathbf{u}$ such that the set of vectors fulfilling (III.1) is of rank R. The general proof of this statement is lengthy; for our purpose however it is sufficient to prove it for a set of symmetric dyadics with coinciding principal directions. We may then choose a coordinate system in which all dyadics are expressed in their canonical forms and choose a vector $\mathbf{u}$ whose components in this system are $u_k = 1$. The components of each vector $\mathbf{v}_{(i)}$ are then numerically equal to the non-zero components of the corresponding dyadic and the ranks of the vector set and the set of dyadics must be equal.

It is often convenient to have a criterion of linear dependence of tensors in terms of invariant quantities. Such a criterion is known for vector sets. It is a vanishing *Gram* determinant Γ (14, p. 29) the terms of which are the scalar products of pairs of vectors from the set. Regarding the components of dyadics as those of vectors in 9-dimensional space we can also form a *Gram* determinant from a set of dyadics. The terms of this determinant are invariants, each equalling the doubly contracted product, in 3-dimensional space, of one dyadic from the set with the transpose of another. For example, the term formed from the dyadics $\mathbf{S}$ and $\mathbf{F}$ is

$$S_{ij} F^{ij} = S_{ij} F'^{ji} = \mathbf{S} \cdot \cdot \mathbf{F}' . \qquad [III.4]$$

Since the dyadics in equation [4.5] are symmetrical, transposition need not be marked there. The *Gram* determinant is zero when, and only when, the dyadics from which it is formed are linearly interdependent.

Summary

The proposed postulate restricts the allowable directions of traction forces in a deformed continuous medium. It can best be formulated when the description of strain is modified to refer, as stress does, to plane areas. The postulate may then be expressed as a linear dependence of the traction force on the vectors that describe the kinematic history of the area.

This rheological equation of state has previously been given by *Weissenberg* in various forms and is of particular interest for elastic media, or the recoverable component of visco-elastic media. Its previous formulations and some new ones are derived and shown to be all equivalent. One "elasticity law" determines the directions of the normal, tangential and cross components of the traction force on any given plane; others compare the magnitudes of these components for different planes through a test point. Further laws provide stress-strain relations or restrict the choice of a strain potential. The consistence of these formulations of the proposed equation of state with other elasticity laws and with experimental evidence is discussed.

Zusammenfassung

Das vorgeschlagene Postulat schränkt die Richtungen ein, in denen die Spannung in einem verformten Kontinuum wirken darf. Die Herleitung erweist sich als besonders einfach, wenn die Beschreibung der Ver-

[12]) Note that the bracketed index (i) is a label identifying the vector and not an index denoting a component.

formung geändert und, ebenso wie die Spannung, auf ebene Flächen bezogen wird. Das Postulat ist dann als lineare Abhängigkeit der Spannungsvektoren von den Vektoren gegeben, die die kinematische Vorgeschichte der Fläche beschreiben. Diese rheologische Zustandsgleichung wurde bereits von *Weissenberg* in verschiedener Weise ausgedrückt und ist von besonderem Interesse für elastische Körper oder für die erholungsfähigen Komponenten viskoelastischer Körper. Die bereits bekannten sowie neue Ausdrücke für die Gleichung werden entwickelt und als gleichwertig erwiesen. Eines der „Elastizitätsgesetze" bestimmt die Richtungen der Normal-, Tangential- und Querkomponenten des Spannungsvektors an einer gegebenen Fläche; andere Gesetze vergleichen die absoluten Größen dieser Komponenten an verschiedenen Flächen, die den Versuchspunkt enthalten. Weitere Gesetze bestimmen Beziehungen zwischen Spannungs- und Verformungstensoren oder beschränken die Wahl einer Verformungspotentialfunktion. Die Übereinstimmung der vorgeschlagenen rheologischen Zustandsgleichung mit anderen Elastizitätsgesetzen und mit Ergebnissen von Experimenten wird untersucht.

References

1) *Lamb, H.*, Statics 3rd. Ed. (Cambridge 1939).
2) *Weissenberg, K.*, Report of the Gen. Conf. British Rheologists Club (London 1946).
3) *Weissenberg, K.*, Nature **159**, 310 (1947).
4) *Weissenberg, K.*, Rep. Brit. Rayon Res. Assoc. No. 184 (1949).
5) *Weissenberg, K.*, Proc. 1st International Congress on Rheology (Amsterdam 1949).
6) *Jobling, A.* and *J. E. Roberts*, Rheology, Pt. 2, Ed. *Eirich* (New York 1957).
7) *Brillouin, L.*, Les Tenseurs en Mécanique et en Elasticité (Paris 1949).
8) *Sokolnikoff, I. S.*, Tensor Analysis (New York 1951).
9) *Schouten, J. A.*, Tensor Analysis for Physicists, 2nd Ed. (Oxford 1954).
10) *Spain, B.*, Tensor Calculus (Edinburgh 1953).
11) *Sokolnikoff, I. S.*, Mathematical Theory of Elasticity (New York 1946).
12) *Truesdell, C.*, J. Rat. Mech. Analysis **1**, 125 (1952).
13) *Lagally, M.*, Vektorrechnung (Leipzig 1928).
14) *Courant, R.* und *D. Hilbert*, Mathematische Physik, 1. Bd. 2. Aufl. (Berlin 1931).
15) *Reiner, M.*, Rheology, Pt. 1, Ed. *Eirich* (New York 1956).
16) *Nadai, A.*, Theory of Flow and Fracture of Solids, Vol. 1., 2nd Ed. (New York 1950).
17) *Rivlin, R. S.*, Rheology, Pt. 1., Ed. *Eirich* (New York 1956).
18) *Treloar, L. R. G.*, The Physics of Rubber Elasticity (Oxford 1949).
19) *Leaderman, H.*, Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and other High Polymers (Washington 1944).
20) *Grossman, P. U. A.* and *R. S. T. Kingston*, Austral. J. Appl. Sci. **6**, 442 (1955).
21) *Lodge, A. S.*, Proc. 2nd Intern. Congress Rheol., Ed. *Harrison* (London 1954).
22) *Rivlin, R. S.* and *D. W. Saunders*, Phil. Trans. A, **243**, 251 (1951).
23) *Roberts, J. E.*, Proc. 2nd Intern. Congress Rheol., Ed. *Harrison* (London 1954).
24) *Green, A. E.* and *W. Zerna*, Theoretical Elasticity (Oxford 1954).

From the Princeton University Department of Civil Engineering Princeton, New Jersey (USA)

Volume Rheology of a Two-Phase System

By Yehuda Klausner

With 4 figures

(Received November 24, 1959)

1. Definition of the Theme

Most materials, which appear homogeneous to superficial inspection, are, rheologically speaking, dispersed systems, in other words, combinations of two or more interacting materials, called phases. As an example, we may use concrete, which consists of aggregates, cement and a small quantity of water and air pores. Not always are the phases so closely distinguishable as in concrete. One of the phases may be air, contained in pores, visible or invisible, as, for instance, in most solids or liquids which may be considered as a combination of molecules and holes. A polycrystalline metal, formed by crystallites between layers of atomic disorder, is another example of a material considered as a dispersed system.

Most materials are multi-phase systems, like for instance concrete, as mentioned above, or soil, which consist of mineralogical particles, air, and water, which is itself a two-phase system. Phenomenologically, however, they may be regarded as two-phase systems, since the phases can be divided into two groups, one behaving as a solid phase, the other as a dispersion medium. Returning to the example of concrete, its phases are divided in two, aggregates and cement on the one side, air pores and water on the other side. In soil, the mineralogical particles with part of the water will constitute the solid phase, the air with the remaining water constituting the liquid phase or the dispersion medium.

One of the important properties of such a material is that under isotropic pressure, applied to the solid phase, one of the phases is ejected or is diffused into the other, affect-

ing the change of volume. For instance, when pressure is applied to the solid phase of a saturated clay, which is an arrangement of clay mineral particles and voids filled with water, water will be expelled from the voids, if proper drainage is provided, increasing the density of the clay. In partially saturated clay, only part of the voids is filled with water. Therefore, under a given pressure, part of the air and water is expelled, another part of the water enters the air voids, gradually increasing the pressure of the air, and part of the air is dissolved in the pore water. Thus, in partially saturated clay, a diffusion of the water into the voids and of the air into the water takes place simultaneously.

There will be no qualitative difference in behavior between saturated and partially saturated clays, since the recorded phenomena in both are a result of qualitatively similar actions, occurring at the same time.

A two-phase system is a combination of two or more materials which can be divided according to their mechanical behavior, into two main groups, called phases. When certain stress conditions are present, the two-phases act like a dispersed system.

Isotropic pressure, applied to the solid phase of a two phase system, will be transmitted to the dispersion medium, i. e. the liquid phase, at the start of the pressure application. The amount of pressure acting on the liquid phase may range from the total applied pressure to zero, depending upon the compressibility of either of the phases. As time progresses, the pressure in the liquid phase will dissipate. The phase in which the pressure dissipates we shall call the *dissipative phase*, and the dissipative pressure is known as *pore pressure*.

2. The General Theory of Volume Rheology

Since the differences between materials from the rheological point of view are quantitative only, we may formulate a general rheological equation for the volumetric stress-strain relationship. This equation will not differ from the general shear stress-strain equation, except that scalar quantities will take the place of the tensorial quantities of stresses and strains.

$$F(p_m, \dot{p}_m, \ddot{p}_m, \ldots \varepsilon_v, \dot{\varepsilon}_v, \ddot{\varepsilon}_v, \ldots) = 0\,, \qquad [1]$$

where $p_m = {}^1/_3\, p_{\alpha\alpha}$ is the mean normal pressure or isotropic pressure, and $\varepsilon_v = \varepsilon_{\alpha\alpha}$ is the volumetric change of the body.

Equation [1] can be represented (1) also in the form

$$R\, p_m = Q\, \varepsilon_v\,, \qquad [2]$$

where the potential operators R and Q are defined by

$$R = \frac{\partial^m}{\partial t^m} + r_{m-1}\frac{\partial^{m-1}}{\partial t^{m-1}} + r_{m-2}\frac{\partial^{m-2}}{\partial t^{m-2}} + \ldots + r_0$$

$$Q = q_n\frac{\partial^n}{\partial t^n} + q_{n-1}\frac{\partial^{n-1}}{\partial t^{n-1}} + q_{n-2}\frac{\partial}{\partial t^{n-2}} + \ldots + q_0$$

$$m \leq n\,. \qquad [3]$$

The equations [2] and [3] were developed by *Alfrey* (1), who has used them to represent the stress-strain relationship of viscoelastic materials in shear. His derivations apply also for the general volumetric stress-strain relationship.

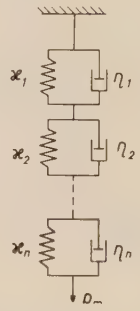


Fig. 1. The mechanical model of n *Kelvin* elements

The $m + n + 1$ coefficients $r_{m-1}, r_{m-2}, \ldots r_0, q_n, q_{n-1}, \ldots q_0$ are constants, characterizing the mechanical behavior of the material. The mechanical analogy which applies to equation [2] consists of n *Kelvin* elements, coupled in series (fig. 1). The *Kelvin* element consists of a dashpot and a spring, coupled in parallel.

When the isotropic pressure p_m is applied to the model, this pressure will act upon each of the elements and the relation between the isotropic pressure and the strain ε_i in the *i-th* element will be

$$p_m = \varkappa_i\, \varepsilon_i + \mu_i\, \dot{\varepsilon}_i\,, \qquad [4]$$

where $\varkappa_i$ is an elastic bulk modulus (the spring constant) and μ_i is a volumetric viscosity (the dashpot constant) of the *i-th* element.

The solution of equation [2] and the mechanical analogy is determined by n equations of the form of equation [4], with an additional equation

$$\varepsilon_v = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i\,. \qquad [5]$$

3. The Specific Theory of Volumetric Stress-Strain Relationship

The mechanical analogy of these *n Kelvin* models is a general analogy for the volumetric stress-strain relationship, including secondary effects as well. However, for practical purposes, in a two-phase system, even in the most compressive materials, a degenerated model is sufficient.

The degenerated mechanical analogy would be the so called *Burgers* model (fig. 2), where $n = 3$, $q_0 = 0$ and $q_3 = 0$.

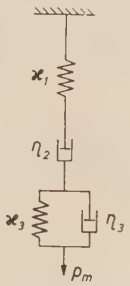


Fig. 2. The *Burgers* model

Equations [4] and [5] will yield:

$$\begin{aligned} p_m(t) &= \varkappa_1 \varepsilon_1(t) \\ p_m(t) &= \mu_2 \dot{\varepsilon}_2(t) \\ p_m(t) &= \varkappa_3 \varepsilon_3(t) + \mu_3 \dot{\varepsilon}_3(t) \\ \varepsilon_v(t) &= \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_3(t) . \end{aligned} \qquad [6]$$

Similar equations have been shown by *Alfrey* while describing shear stress-strain relationships. The first equation expresses the sudden elastic deformation, the second equation allows for the creep effect and the third is for retarded deformation. The fourth equation expresses the fact that the total volumetric deformation is the sum of the volumetric deformations resulting from the elastic, creep and retarded deformations. In the third equation, the applied pressure is composed of two parts:

(a) $\mu_3 \dot{\varepsilon}_3(t)$ – the dissipative or pore pressure, and

(b) $\varkappa_3 \varepsilon_3(t)$ – the effective or intergranular pressure, that is, the pressure by which the particles of the solid phase act upon one another.

A complete volumetric stress-strain relationship should, however, include the plastic restraint as well, and the complete equation will then be:

$$\begin{aligned} p_m(t) - \vartheta_v(t) &= \varkappa_1 \varepsilon_1(t) \\ p_m(t) - \vartheta_v(t) &= \mu_2 \dot{\varepsilon}_2(t) \\ p_m(t) - \vartheta_v(t) &= \varkappa_3 \varepsilon_3(t) + \mu_3 \dot{\varepsilon}_3(t) \\ \varepsilon_v(t) &= \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_3(t) , \end{aligned} \qquad [7]$$

where $\vartheta_v(t) = {}^1/_3\, \vartheta_{\alpha\alpha}(t)$ is the volumetric plastic resistance, which depends on the cohesion and the internal friction of the material. This is represented in the model by an additional *St. Venant* element coupled in parallel with the *Burgers* model (fig. 3).

Since $\vartheta_v(t)$ is a function of the time, its proper representation in fig. 3 should be by

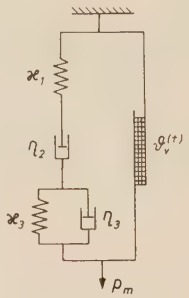


Fig. 3. The proposed model, consisting of a *St. Venant* element coupled in parallel with the *Burgers* model

a series of an infinite number of *St. Venant* elements, each assuming its action at a different time.

$$\vartheta_v(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \vartheta_k(t) . \qquad [8]$$

But in order to maintain the simplicity of the model, only a single element is used, and the notation $\vartheta_v(t)$ is sufficient to indicate the fact that the volumetric plastic restraint is not a constant value, but a function of the time.

The rheological equation expressed in the form of equation [2] is then

$$\begin{aligned} &\frac{\mu_3}{\varkappa_1 \varkappa_3} [\ddot{p}_m(t) - \ddot{\vartheta}_v(t)] + \\ &+ \frac{\mu_2 \varkappa_3 + \mu_2 \varkappa_1 + \mu_3 \varkappa_1}{\mu_2 \varkappa_1 \varkappa_3} [\dot{p}_m(t) - \dot{\vartheta}_v(t)] + \\ &+ \frac{1}{\mu_2} [p_m(t) - \vartheta_v(t)] = \frac{\mu_3}{\varkappa_3} \ddot{\varepsilon}_v(t) + \dot{\varepsilon}_v(t) . \end{aligned} \qquad [9]$$

Reiner (3, 4, 5) gives the volumetric stress-strain relationship as the equation of a *Kelvin* model, which is the third equation of equation [6]. This equation also explains the damping effect of volumetric vibration, and is satisfactory for a one-phase material. However, he finds this formulation not sufficient to explain other factors which affect the volumetric stress-strain relation-

ship, and he mentions (3, 4) the *Burgers* model as a suitable representation of this relationship.

But even this model does not offer a general expression because it does not include the volumetric plastic restraint. Equations [7] and [8] are therefore suggested.

Technical limitations of measurement and the small order of magnitude of the volumetric strains in many materials apparently were the reason for failing to formulate the volumetric stress-strain relationship as expressed in equation [7] or [9].

There is at least one material, namely soils, where the formulation of volume rheology by equation [7] is of fundamental importance, because soils exhibit in a very pronounced way all the above mentioned features of a two-phase system. Equation [7] offers explanation for many uncertain phenomena and solutions to practical problems. In the light of this equation, it may be worth while to illustrate some of these features of a two-phase system, by discussing the mechanical behavior of soils.

Some clays have a volumetric strain of .5–1.0% per psi of the original volume and some an even higher strain. The volumetric plastic restraint affects the volumetric strain of the soil by reducing the applied pressure p_m; therefore, the volume strain will be due to the compressive pressure $p_m(t) - \vartheta_v(t)$. By removing the pressure $p_m(t)$, the rebound of volumetric strain which was due to $p_m(t) - \vartheta_v(t)$ will be due to

$$-[(p_m(t) - \vartheta_v(t)) - \vartheta_v(t)] = -[p_m(t) - 2\,\vartheta_v(t)]\,.$$

Accordingly, the volume change is affected by the plastic restraint $\vartheta_v(t)$ at the application as well as at the removal of the pressure. Part of the non-recovered volumetric change is explained by the action of the plastic restraint $\vartheta_v(t)$ and part by the non-recoverable viscous flow.

The amount of elastic, viscous, and retarded strain varies in different types of soil. For instance, in a sandy clay, almost 80% of the strain will be elastic strain, while in peat the volumetric strain exhibited is almost entirely a viscous strain, and in clays like kaolinites, illites and montmorillonites, the major part of the strain will be retarded strain. Similarly, plastic restraint varies with the type of soil. The plastic restraint in sandy clays or silts is considerable, because of internal friction of the particles, while in montmorillonites, for instance, this plastic restraint is small, some of the montmorillonites exhibiting a very high strain recovery, called swelling, at the removal of the pressure. Fig. 4 shows a typical result of volumetric strain on a cylindrical clay sample under hydrostatic pressure, which was removed after 330 hours approximately.

In addition to the formulation of volumetric stress-strain relationship in this paper, it seems necessary to point out a misinterpretation of the phenomenon of consolidation of soils. This phenomenon has been explained by some investigators (6) as a shear deformation. The origin of this misinterpretation apparently lies in some of *Reiner*'s publications (5) where, in sections dealing with shear strain, the consolidation of soils is

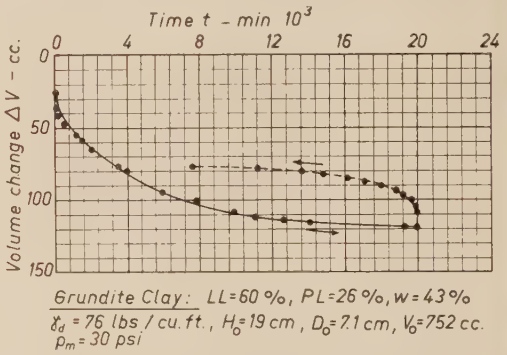


Fig. 4. Volume change measured in clay under hydrostatic pressure

mentioned. However, *it is absolutely clear that consolidation of soils, where the deformation is caused by expelled water, is a definite case of volumetric change.* This fact does not exclude the possibility of shear strain during consolidation; however, if such strain appeared, it would be only as a secondary effect.

It should also be emphasized that equations [7] and [9] are valid for shear stress-strain relationship as well, the scalar stress and strain quantities being substituted by tensorial quantities. Therefore, the model of *Burgers* and *St. Venant* elements coupled in parallel (fig. 3) will apply for shear deformation as well.

From equation [9] different practical solutions can be derived when proper stress and strain conditions are applied. These particular cases, being applications mainly in the field of soil engineering, are of limited general interest and will be presented elsewhere.

This paper is part of a research project sponsored by the Office of Naval Research, Department of the Navy, Washington,

D. C., under the direction of Professor *Werner E. Schmid*. The author wishes to express his gratitude to Professor *Gregory P. Tschebotarioff* for the sincere encouragement and interest with which he has supported this research and to Professor *Schmid* for his valuable comments and criticism.

Synopsis

The general volumetric stress-strain relationship of a two-phase system is formulated here in such a way as to allow for elastic, viscous (creep) and retarded deformation, and it includes the effect of a plastic restraint. It is represented by a degenerated model of 3 *Kelvin* elements in series, coupled in parallel with an infinite series of *St. Venant* elements.

It is believed that this stress-strain relationship holds for most materials, which may be considered as two-phase systems.

Zusammenfassung

Die allgemeine volumetrische Spannungs-Dehnungs-Beziehung eines Zweiphasensystems ist hier in solcher Weise formuliert, daß sie für elastische viskose (Kriechen) und retardierte Verformung einschließlich des Effektes der plastischen Fließgrenze anwendbar ist. Sie wird repräsentiert durch ein entartetes Modell aus drei *Kelvin*-Elementen in Serie, parallel gekoppelt mit einer unendlichen Serie von *St. Venant*-Elementen.

Diese Spannungs-Dehnungs-Beziehung scheint für die meisten Materialien zu gelten, die als Zweiphasensysteme betrachtet werden können.

References

1) *Alfrey, T.*, Quart. Appl. Mathematics **1945**, 3.

2) *Alfrey, T.* (co-author), Dynamics of Viscoelastic Behavior. *Eirich, F. R.*, Rheology Vol. I. (New York 1956).

3) *Reiner, M.*, Volume Rheology, Proceedings of the IInd International Congress on Rheology, 1953 (New York 1954).

4) *Reiner, M.* (co-author), Rheology. *S. Flügge*, Handbuch der Physik Vol. 6 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958).

5) *Reiner, M.*, Twelve Lectures on Theoretical Rheology, (Amsterdam 1949).

6) *Tan, T. K.*, Structure Mechanics of Clays, Publication of Soil Mechanics Laboratory, Institute of Civil Engineering and Architecture, Academia Sinica Harbin, China.

From the Bread Research Institute of Australia, North Ryde, N.S.W. (Australia)

The Characterization of Linear Viscoelastic Behaviour by Respondance Functions. Stress Circuit Theory

By N. W. Tschoegl

With 7 figures in 17 details and 3 tables

(Received May 30, 1960)

Introduction

The various methods for the characterization of linear viscoelastic behaviour (1–4) are all intimately linked with the concept of the mechanical model consisting of a number of conservative and dissipative mechanical elements (springs and dashpots) connected in series or parallel. These elements represent the coefficients in the differential equations describing the behaviour of the viscoelastic material. There are two fundamental methods available for the derivation of these equations from any given model. These either consider energies and use the equation of *Lagrange*, or consider forces and apply *Newton*'s equations of motion. By making the appropriate substitutions (e. g. shearing stress for torque, rate of shear strain for angular velocity, modulus of rigidity for torsional stiffness, etc.) the equations representing the viscoelastic behaviour are obtained. While both the *Lagrange* and the *Newton* method can be applied easily to simple models, they become difficult to handle as the complexity of the model increases.

A third method is therefore often used, setting up an equivalent electric circuit and solving the mechanical (and hence, by substitution, the rheological) problem by the well-established methods of electric circuit theory. The ease with which problems in electric circuit theory can be solved depends largely on the concept of the circuit diagram and the related concept of the (generalised) impedance function defined as the ratio of the *Laplace* transform of the voltage across a combination of electrical elements to the transform of the current passing through it. The essential characteristics of a circuit are set forth in the circuit diagram by the use of a set of conventional symbols. Simple rules allow the computation of the impedance function of series and parallel combinations of the elements in the circuit.

Although these are valuable advantages, the "analogous circuit" method is a devious one. There are also the disadvantages that at

Table 1

Electromechanical analogies

The symbols are those for the generalised concepts. Cf. Eqs. [1]

Electrical concept	Mechanical concept		Electrical concept
Electrostatic Analogy	Translational Motion	Rotational Motion	Electromagnetic Analogy
Flux $\psi(s)$	Momentum $m(s)$	Angular Momentum $\mu(s)$	Charge $q(s)$
Voltage $V(s)$	Force $f(s)$	Torque $\Theta(s)$	Current $i(s)$
Current $i(s)$	Velocity $v(s)$	Angular Velocity $w(s)$	Voltage $V(s)$
Charge $q(s)$	Displacement $x(s)$	Angular Displacement $\theta(s)$	Flux $\psi(s)$
Impedance $Z(s)$	Tr. Impedance $Z_t(s)$	Rot. Impedance $Z_r(s)$	Admittance $Y(s)$
Inductance Ls	Tr. Inertance $I_t s$	Rot. Inertance $I_r s$	Capacitance Cs
Resistance R	Tr. Frictance F_t	Rot. Frictance F_r	Conductance Γ
Recipr. Capacitance $1/Cs$	Tr. Elastance E_t/s	Rot. Elastance E_r/s	Recipr. Inductance $1/Ls$
Defective *ES* Analogy	Translational Motion	Rotational Motion	Defective *EM* Analogy
Flux $\psi(s)$	Momentum $m(s)$	Angular Momentum $\mu(s)$	Charge $q(s)$
Voltage $V(s)$	Force $f(s)$	Torque $\Theta(s)$	Current $i(s)$
Current $i(s)$	Displacement $x(s)$	Angular Displacement $\theta(s)$	Voltage $V(s)$
Charge $q(s)$	—	—	Flux $\psi(s)$
Impedance $Z(s)$	Tr. Relaxance*) $Q_t(s)$	Rot. Relaxance*) $Q_r(s)$	Admittance $Y(s)$
—	Tr. Inertance $I_t s^2$	Rot. Inertance $I_r s^2$	—
Inductance Ls	Tr. Frictance $F_t s$	Rot. Frictance $F_r s$	Capacitance Cs
Resistance R	Tr. Elastance E_t	Rot. Elastance E_r	Conductance Γ
Recipr. Capacitance $1/Cs$	—	—	Recipr. Inductance $1/Ls$

*) Mechanical Relaxance is defined by eq. [3a] and [3′a].

least four possible electromechanical analogies exist (cf. table 1) and that the setting up of the equivalent circuit is not always an easy matter.

In this paper it is proposed to adapt the operational tools developed in electric circuit theory directly to the solution of mechanical and rheological problems without the unnecessary detour via the electric circuit. The concepts proposed here also make it possible to present the various methods for the characterization of linear viscoelastic behaviour in a uniform way.

Mechanical Immittance Functions and the Force Circuit Diagram

The concept of mechanical immittance analogous to electrical immittance is not new. Generalised mechanical immittance functions[1]) $Z_t(s)$, etc., may be defined from

$$Z_t(s)\, v(s) = f(s) \qquad [1\,a]$$

$$Y_t(s)\, f(s) = v(s) \qquad [1\,b]$$

$$Z_r(s)\, w(s) = \Theta(s) \qquad [1'a]$$

$$Y_r(s)\, \Theta(s) = \omega(s)\,, \qquad [1'b]$$

where the symbols have the meaning given in table 1, $v(s)$ being the *Laplace* transform of velocity, etc., while $Z(s)$, Ls, etc., are the generalised mechanical impedance functions and the generalised impedance operators. Two complete electromechanical analogies are then possible, according to whether one equates force with voltage or with current. The former was termed electrostatic analogy and the latter electromagnetic analogy by *Miles* (5), because force is proportional to voltage in electrostatic coupling whilst it is proportional to current in electromagnetic coupling. Two "defective" analogies may be set up (6) equating displacement instead of velocity with either current or voltage. It can be seen from table 1 that these defective analogies cannot handle inertances and in fact the defective electromagnetic analogy was proposed by *Burgers* (7) for rheological models neglecting inertia.

Inertance is the mass (in translational motion) or the moment of inertia (in rotational motion) of an ideal rigid body. Frictance is the mechanical (viscous or frictional) resistance of an ideal dashpot. The term frictance is introduced here to avoid confusion with electrical resistance. Rotational frictance is, of course, the moment of mechanical resistance. Elastance is the stiffness of an ideal spring. Rotational elastance, again, is the moment of stiffness (or torsional stiffness). The reciprocal of elastance is compliance. Since this term is also widely used in rheology, mechanical compliance should be distinguished as trans-

[1]) Although the ease with which non-zero initial conditions can be handled is one of the advantages of "generalised" impedances (*Laplace* transform), we shall, for simplicity, consider quiescent systems (zero initial conditions) only throughout this paper.

lational (J_t) or rotational (J_r) compliance. No terms have been proposed for the other mechanical admittances.

The harmonic (sinusoidal steady-state) mechanical impedance (or relaxance) operators are obtained from the generalised operators simply by replacing s by jw. Thus the translational inertial reactance becomes jwI_t, the translational elastic reactance becomes $-jE_t/w$.

It has been shown (8, 9) that the driving forces (or torques) in a mechanical system composed of inertial, frictional and elastic elements can be pictured as forming closed circuits and we may make use of this concept to set up a force (or torque) circuit diagram analogous to the electric circuit diagram. For a torsion pendulum having inertance, frictance and elastance we may set forth, using the well-known pictorial

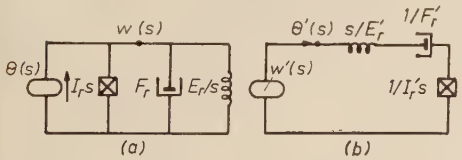


Fig. 1. Torque Circuit Diagram for Torsion Pendulum and its Dual ($E_r' = 1/I_r$, $F_r' = 1/F_r$, $I_r' = 1/E_r$)

symbols, the essentials of the mechanical system as shown in fig. 1a. Fig. 1b is the "dual" (8–13) of the circuit in fig. 1a, i. e., the diagram in which the role of torque and angular velocity is reversed.

The equivalent electric circuits are shown in fig. 2. These again are each others' duals. The mechanical circuit shown in fig. 1a may be represented by any one of the electrical duals using either the electrostatic or the electromagnetic analogy (cf. table 1). Conversely, the electric circuit shown in fig. 2a has two equivalent mechanical circuits. The difference in the coupling of the mechanical and electrical elements in the electrostatic analogy arises because force *through* a mechanical element corresponds to voltage *across* an electrical element while velocity *across* a mechanical element corresponds to current *through* an electrical element (5, 12, 13). As a consequence *mechanical* impedances reinforce each other in parallel and weaken each other in series combination. The reverse, of course, is true for *electrical* impedances (note that capacitance is an admittance). Hence, when representing mechanical by electrical *impedances* the coupling must be changed from parallel to series and vice versa, as in the electrostatic analogy. Conversely, the coupling is maintained unchanged when using the electromagnetic analogy since electrical *admittances* combine in the same way as do mechanical *impedances*. This is the advantage of the electromagnetic analogy which has been advocated by many authors (5, 7–9, 11–13) mainly on this ground. On the other hand, as pointed out by *Alfrey*, (14) the electrostatic analogy is the more satisfying one physically.

There is, however, no need to turn to any analogy to solve mechanical problems which may be stated in terms of a force circuit diagram as shown in fig. 1a[2]). *The combination rules for mechanical immittances* may be formulated (inversely to the electrical rules) as: (1) Mechanical *impedances* add in *parallel*, (2) Mechanical *admittances* add in *series*. We also intuitively recognise the fact

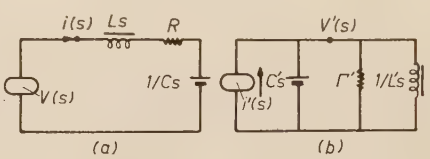


Fig. 2. Equivalent Electric Circuits ($C' = L$, $\Gamma' = R$, $L' = C$)

that (for the reasons stated above) an *electrical current loop* corresponds to a *mechanical velocity node* (11). We accordingly replace *Kirchhoff*'s Current Law by *d'Alembert*'s Principle, stating this in a suitable form as: "*The sum of all forces acting on a node is zero*".

Therefore, once the force circuit diagram is set up, the *Laplace* transformation of the mechanical problem is obtained by using the above combination rules and applying to the diagram the methods of "node analysis" as practised in electric circuit theory (15, 16), taking ground as the reference node.

The force circuit diagram can usually be set up simply by inspection of the structure as the connection of the diagram elements corresponds to the linking of the actual mechanical elements. It should be noted, however, that inertance is a two-terminal element like frictance or elastance but must always have one terminal referred to ground

[2]) *Firestone*'s "mobility" method (12, 13) which achieves the same end in a rather more roundabout way using an unfamiliar new terminology is based on the loop-form of the force circuit diagram. The method proposed here is more direct.

since the velocity (or displacement) of a moving body is measured relative to ground. Masses apparently in series therefore are actually in parallel (5, 9, 11–13, 17). It is a consequence of this characteristic of inertance that mechanical equivalents of electric circuits cannot always be realised simply, although a solution may usually be obtained by using ideal levers or gears (8, 9, 11).

The Respondance (Relaxance and Retardance) Functions and the Stress Circuit Diagram

We now extend the concept of the force circuit diagram to the rheological model, regarding it as part of a stress circuit diagram. Instead of rate of strain we find it useful to consider strain and accordingly define a *(generalised) relaxance function* $Q(s)$ and a *(generalised) retardance function* $U(s)$ from

$$Q(s)\, e(s) = \sigma(s) \qquad [2a]$$
$$U(s)\, \sigma(s) = e(s)\,, \qquad [2b]$$

where $e(s)$ and $\sigma(s)$ are the *Laplace* transforms of the shear strain and the shearing stress. The reason for the choice of the terms *relaxance* and *retardance* will become apparent later. Analogous *respondance* functions may be defined for isotropic compression or linear extension. Here we shall, however, consider shear only.

Since stress, like force, acts *through* an element while strain, like displacement, is measured *across* it, the combination rules are the same as for the corresponding mechanical immittances, i. e., (1) Relaxances add in parallel, (2) Retardances add in series. The difference between the mechanical immittance functions and the respondance functions must be clearly understood. The former are mechanical concepts, linking force and velocity, while the latter are rheological concepts connecting stress and strain (not rate of strain). We may, however, define mechanical (translational and rotational) as well as electrical respondance functions from

$$Q_t(s)\, x(s) = f(s) \qquad [3a]$$
$$U_t(s)\, f(s) = x(s) \qquad [3b]$$
$$Q_r(s)\, \theta(s) = \Theta(s) \qquad [3'a]$$
$$U_r(s)\, \Theta(s) = \theta(s) \qquad [3'b]$$
$$Q_e(s)\, V(s) = q(s) \qquad [4a]$$
$$U_e(s)\, V(s) = q(s)\,. \qquad [4b]$$

The mechanical respondance functions are useful when relations between force and displacement are to be considered while the electric respondance functions apply to relations between voltage and charge.

The relations between the (mechanical and electrical) immittance and respondance functions are simply

$$Q_m(s) = sZ_m(s) \qquad [5a]$$
$$sU_m(s) = Y_m(s) \qquad [5b]$$
$$Q_e(s) = sZ(s) \qquad [6a]$$
$$sU_e(s) = Y(s)\,, \qquad [6b]$$

where m is a dummy index to be replaced either by t or r as the case may be.

The relations between the (rheological) respondance functions and the mechanical immittance and respondance functions may be obtained in the following way. Let H_t and H_r be "shape factors" transforming force/velocity and torque/angular velocity into stress/rate of strain

$$H_t \frac{f}{v} = H_r \frac{\Theta}{\omega} = \frac{\sigma}{de/dt}\,. \qquad [7]$$

Then, from eqs. [1], [2], and [5]

$$Q(s) = sH_m Z_m(s) \qquad [8a]$$
$$U(s) = Y_m(s)/sH_m\,, \qquad [8b]$$

and, since

$$H_t \frac{f}{x} = H_r \frac{\Theta}{\theta} = \frac{\sigma}{e}\,, \qquad [9]$$

we also have

$$Q(s) = H_m Q_m(s) \qquad [10a]$$
$$U(s) = U_m(s)/H_m\,. \qquad [10b]$$

The dimensions of H_t are cm^{-1}, those of H_r are cm^{-3}.

The mechanical relaxance operators are set out in table 1. Confining ourselves to rheological systems where inertia may be neglected, the generalised respondance operators are shown in the first column of table 2. The expressions in parentheses are the harmonic (sinusoidal steady-state) respondance operators, w representing the radian frequency.

Table 2
Respondance Operators

Relaxance	Retardance
Coeff. of Viscosity ηs $(jw\eta)$	Coeff. of Fluidity φ/s (φ/jw)
Modulus of Rigidity $G(G)$	Mod. of Compliance $J(J)$

By using these operators and the combination rules, we find for the simple *Voigt* model (fig. 3a).

$$[\eta_V s + G_V] \cdot e(s) = \sigma(s) \qquad [11]$$
$$Q_V(s) = \eta_V s + G_V \qquad [12]$$
$$U_V(s) = \frac{1}{\eta_V s + G_V} = \frac{J_V}{1 + \lambda s}\,, \qquad [13]$$

where $\lambda = \eta_V/G_V$ is the retardation time.

For n *Voigt* models in series we have

$$U_V(s) = \sum^{n} \frac{J_{V,n}}{1 + \lambda_n s} \qquad [14]$$

and for an infinite number

$$U_V(s) = \int_0^{\infty} J(\lambda) \frac{d\lambda}{1 + \lambda s} = \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) \frac{d \ln \lambda}{1 + \lambda s}, \qquad [15]$$

where $J(\lambda)$ is the distribution of retardation times (properly distribution of compliances) and $L(\lambda)$ is the retardation spectrum.

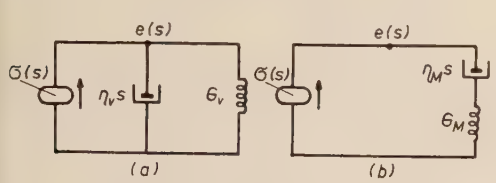


Fig. 3. Stress Circuit Diagram for Simple *Voigt* (a), and Simple *Maxwell* Model (b)

For the simple *Maxwell* model (fig. 3b) we find

$$\frac{1}{1/G_m + 1/\eta_M s} e(s) = \sigma(s) \qquad [16]$$

or

$$[J_M + \varphi_M/s]\, \sigma(s) = e(s) \qquad [17]$$

$$U_M(s) = J_M + \varphi_M/s \qquad [18]$$

$$Q_M(s) = \frac{1}{J_M + \varphi_M/s} = \frac{G_M \tau s}{1 + \tau s}, \qquad [19]$$

where $\tau = J_M/\varphi_M = \eta_M/G_M$ is the relaxation time. For n *Maxwell* models in parallel we have

$$Q_M(s) = \sum^{n} \frac{G_{M,n} \cdot \tau_n s}{1 + \tau_n s} \qquad [20]$$

and for an infinite number

$$Q_M(s) = \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{\tau s\, d\tau}{1 + \tau s} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\tau s\, d \ln \tau}{1 + \tau s}, \qquad [21]$$

where $G(\tau)$ is the distribution of relaxation times (properly distribution of moduli) and $H(\tau)$ is the relaxation spectrum.

By using the harmonic operators in the second column of table 2 the sinusoidal steady-state or harmonic respondances are obtained. The *harmonic relaxance* $Q(w)$ and *retardance* $U(w)$ are defined from

$$Q(w) = [Q(s)]_{s=jw} \qquad [22a]$$

$$U(w) = [U(s)]_{s=jw}. \qquad [22b]$$

The respondance functions or harmonic respondances of any of the more complex rheological models can now be written down (cf. fig. 4) with the same ease with which the immittance of an electric circuit is obtained from a diagram, making use of eqs. [13] to [15] and [19] to [21] when applicable.

Fig. 4 shows that *Voigt* models are more conveniently described by retardance functions while relaxance functions yield simpler expressions with *Maxwell* models. The terms retardance and relaxance were chosen for these functions because strain retardance is a characteristic of the *Voigt* model while the *Maxwell* model is characterized by stress relaxation.

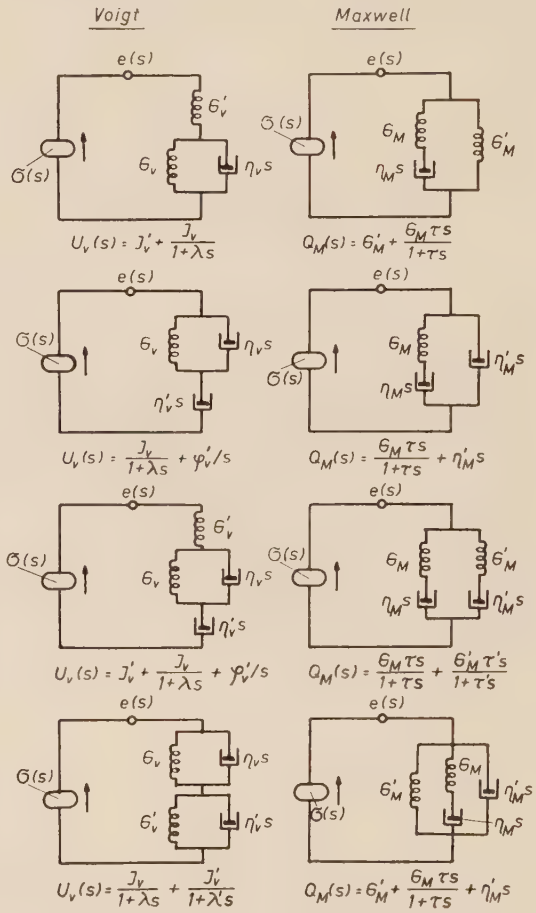


Fig. 4. Basic Conjugate Models

Characterization of Viscoelastic Behaviour by Conjugate Models

It can be shown (1–3) that the same viscoelastic behaviour may be represented either by a *Voigt* type or by a *Maxwell* type model. The two corresponding models are said to be *conjugate*. If one is given, the other may be derived using *Alfrey*'s rules (1–2): (1) The number of elements of the same

kind is the same in each of the conjugate models. (2) The *presence* of an isolated element of *one* kind in a model implies the *absence* of an isolated element of the *opposite* kind in the conjugate model.

It follows from rule (2) that the simple *Voigt* and *Maxwell* models are not conjugates.

The basic conjugate models and the appropriate respondance functions are displayed in fig. 4. The formulae connecting the parameters of one model with those of its conjugate may be found in the following way. If both models are to represent identical viscoelastic behaviour, we must have

$$U_V(s)\,\sigma(s) = e(s) \qquad [23a]$$

$$Q_M(s)\,e(s) = \sigma(s)\,, \qquad [23b]$$

where $U_V(s)$ is the retardance function of the *Voigt* model and $Q_M(s)$ is the relaxance function of the conjugate *Maxwell* model. From these two equations we obtain

$$U_V(s) \cdot Q_M(s) = 1\,. \qquad [24]$$

Eq. [24] can always be written in the form

$$h(s) = h'(s)\,, \qquad [25]$$

where $h(s)$ and $h'(s)$ are polynominals in s. Equating coefficients of s will then furnish n equations from which the n parameters of one model can be obtained in terms of the n parameters of the other. *Alfrey* (19) has given the formulae appropriate to the first of the "4-parameter" models in fig. 4 without showing explicitly how they were derived. We shall illustrate the procedure outlined above by applying it to the first of the "3-parameter" models in the figure.

Substituting J_V/φ_V for λ and η_M/G_M for τ and using eq. [24] gives

$$\frac{J'_V\,(J_V + \varphi_V/s) + J_V\,\varphi_V/s}{J_V + \varphi_V/s} \cdot \frac{G'_M\,(G_M + \eta_M\,s) + G_M\,\eta_M\,s}{G_M + \eta_M\,s} = 1\,. \qquad [26]$$

Rearranging according to eq. [25], replacing retardances by relaxances and equating coefficients of s then yields the three equations

$$G'_V = G_M + G'_M \qquad [27a]$$

$$\frac{G_V\,G'_V}{\eta_V} = \frac{G_M\,G'_M}{\eta_M} \qquad [27b]$$

$$\frac{1}{G_V} + \frac{1}{G'_V} = \frac{1}{G'_M}\,, \qquad [27c]$$

which may be solved either for the *Voigt* or the *Maxwell* model. It is obvious from *Alfrey*'s formulae that the relations are exceedingly complicated for any but the simplest models.

The Relation of the Respondance Functions to the Operator Equation

The *Laplace* transform of the operator equation [1–3, 20]

$$[\Sigma\, q_m\, D^m]\, e(t) = [\Sigma\, p_n\, D^n]\, \sigma(t)\,, \qquad [28]$$

where $D = d/dt$, is

$$[\Sigma\, q_m\, s^m]\, e(s) = [\Sigma\, p_n\, s^n]\, \sigma(s)\,. \qquad [29]$$

Hence, from eqs. [2a, b]

$$Q(s) = \frac{\Sigma\, q_m\, s^m}{\Sigma\, p_n\, s^n} = \mathcal{L}\,\frac{\Sigma\, q_m\, D^m}{\Sigma\, p_n\, L^n} \qquad [30a]$$

$$U(s) = \frac{\Sigma\, p_n\, s^n}{\Sigma\, q_m\, s^m} = \mathcal{L}\,\frac{\Sigma\, p_n\, L^n}{\Sigma\, q_m\, L^m}\,. \qquad [30b]$$

Conversely, the operator equation, eq. [28], follows from

$$[\Sigma\, q_m\, s^m]_{s=D}\, e(t) = [\Sigma\, p_n\, s^n]_{s=D}\, \sigma(t) \qquad [31]$$

since $Q(s)$ and $U(s)$ are always ratios of polynominals in s having no common factor. The denominator in $Q(s)$ or the numerator in $U(s)$ may be unity. The simplest way of obtaining the operator equation from any given model or from any of the other viscoelastic functions therefore is to find $Q(s)$ or $U(s)$ (cf. table 3) and then use eq. [31][3]). An example shall make this clear.

Example (1). Find the operator equation for the first of the 3-parameter *Voigt* models in fig. 4.

From the retardance function given in the figure we find

$$\Sigma\, p_n\, s^n = J'_V\,\lambda\, s + (J'_V + J_V) \qquad [32]$$

$$\Sigma\, q_m\, s^m = \lambda\, s + 1\,. \qquad [33]$$

Hence

$$[\lambda\, D + 1]\, e(t) = [J'_V\,\lambda\, D + (J'_V + J_V)]\, \sigma(t)\,. \qquad [34]$$

Conversely, if any of the other viscoelastic functions is to be derived from the operator equation, one finds $Q(s)$ or $U(s)$ from eqs. [30a, b], or $Q(w)$ or $U(w)$ from

$$Q(w) = \left[\frac{\Sigma\, q_m\, s^m}{\Sigma\, p_n\, s^n}\right]_{s=jw} = \frac{\Sigma\, q_m\, (jw)^m}{\Sigma\, p_n\, (jw)^n} \qquad [35a]$$

$$U(w) = \left[\frac{\Sigma\, p_n\, s^n}{\Sigma\, q_m\, s^m}\right]_{s=jw} = \frac{\Sigma\, p_n\, (jw)^n}{\Sigma\, q_m\, (jw)^m} \qquad [35b]$$

referring then to table 3. Thus, for instance,

$$\eta^*(w) = \frac{\Sigma\, q_m\, (jw)^m}{jw\,\Sigma\, p_n\, (jw)^n}\,. \qquad [36]$$

[3]) It should be noted that in the form in which the operator equation is usually given [1–3, 20], it is cleared of the coefficient of the highest power of D on either the left or the right hand side.

Relation of the Respondance Functions to the Other Viscoelastic Functions

We first consider the frequency-dependent functions, i. e. the complex modulus $G^*(w)$, complex compliance $J^*(w)$, complex vicsosity $\eta^*(w)$ and complex fluidity $\varphi^*(w)$. Since, by definition

$$\sigma(w) = Q(w)\, e(w) = G^*(w)\, e(w) \qquad [37a]$$

$$e(w) = U(w)\, \sigma(w) = J^*(w)\, \sigma(w)\,, \qquad [37b]$$

we have

$$G^*(w) = Q(w) \qquad [38a]$$

$$J^*(w) = U(w)\,, \qquad [38b]$$

where $Q(w)$ and $U(w)$ were defined previously by eqs. [22a, b]. Therefore, the harmonic respondances are simply the complex modulus and compliance.

We further find the complex viscosity and complex fluidity from

$$\eta^*(w) = \sigma(w)/\dot{e}(w) = \sigma(w)/jw\, e(w) = Q(w)/jw \qquad [39a]$$

$$\varphi^*(w) = 1/\eta^*(w) = jw\, U(w)\,. \qquad [39b]$$

The complex viscosity is sometimes referred to as the "mechanical impedance function" (1–3). This, however, confuses mechanics (force/velocity) with rheology (stress/rate of strain) and should be avoided.

For convenience we list the cartesian and polar forms of the frequency-dependent functions:

$$G^*(w) = G'(w) + jG''(w) = \bar{G}(w) \exp j\, \Phi(w)$$
$$= \bar{G}(w) \exp j\,[\pi/2 - \Psi(w)] \qquad [38a']$$

$$J^*(w) = J'(w) - jJ''(w) = \bar{J}(w) \exp - j\Phi(w)$$
$$= \bar{J}(w) \exp - j\,[\pi/2 - \Psi(w)] \qquad [38b']$$

$$\eta^*(w) = \eta'(w) - j\eta''(w) = \bar{\eta}(w) \exp - j[\pi/2 - \Phi(w)]$$
$$= \bar{\eta}(w) \exp - \mathrm{j}\ \Psi(w) \qquad [39a']$$

$$\varphi^*(w) = \varphi'(w) + j\varphi''(w) = \bar{\varphi}(w) \exp j[\pi/2 - \Phi(w)]$$
$$= \bar{\varphi}(w) \exp j\ \Psi(w)\,. \qquad [39b']$$

The prime denotes the storage modulus and compliance and the dynamic viscosity and fluidity. The double prime denotes the loss modulus and compliance and the imaginary parts of the complex viscosity and fluidity for which no separate terms have yet come into use. The bar denotes the absolute modulus, compliance, viscosity and fluidity. $\Phi(w)$ is the loss angle and $\Psi(w)$ is the storage angle. These are defined from

$$\tan \Phi(w) = \frac{G''(w)}{G'(w)} = -\frac{J''(w)}{J'(w)} = \frac{\varphi'(w)}{\varphi''(w)} = -\frac{\eta'(w)}{\eta''(w)} \qquad [40a]$$

$$\tan \Psi(w) = \frac{\varphi''(w)}{\varphi'(w)} = -\frac{\eta''(w)}{\eta'(w)} = \frac{G'(w)}{G''(w)} = -\frac{J'(w)}{J''(w)} \qquad [40b]$$

and are connected by the relations

$$\tan \Phi(w) = \cot \Psi(w) = \tan [\pi/2 - \Psi(w)] \qquad [41a]$$

$$\tan \Psi(w) = \cot \Phi(w) = \tan [\pi/2 - \Phi(w)]. \qquad [41b]$$

The relations represented by eqs. [38a'] to [39b'] are shown graphically in fig. 5 for $\bar{G}(w) = 1$, $w = 1$.

Turning now to the corresponding time-dependent functions, we find the relation between $Q(s)$ and $U(s)$, and the relaxation modulus $G(t)$ and creep compliance $J(t)$ in the following way.

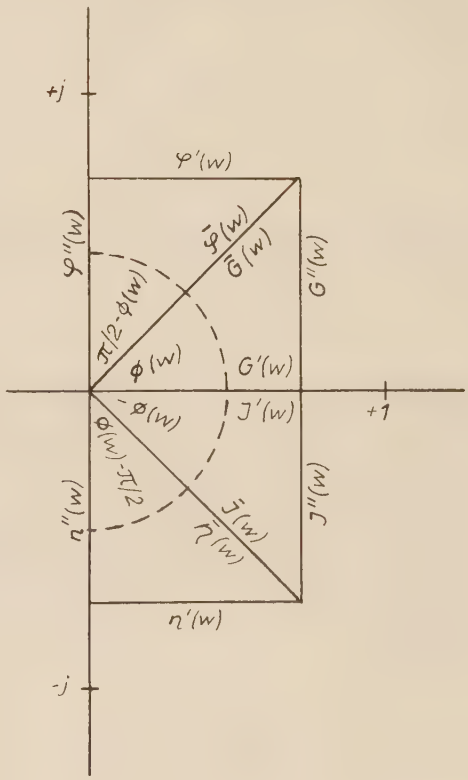


Fig. 5. Vector Diagram for Frequency-Dependent Functions. Instead of ∅, please, read Φ

From eq. [2a] we obtain for constant strain e_0

$$\sigma(s) = Q(s)\, \frac{e_0}{s} \qquad [42]$$

and therefore

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{e_0} = \mathcal{L}^{-1}\, \frac{Q(s)}{s} \qquad [43]$$

or

$$Q(s) = s\, \mathcal{L}\, G(t) = s\, G(s)\,, \qquad [44]$$

where $G(s)$ is the *Laplace* transform of $G(t)$.

Similarly, from eq. [2b] we have, for constant stress σ_0,

$$e(s) = U(s)\,\frac{\sigma_0}{s} \qquad [45]$$

and therefore

$$J(t) = \frac{e(t)}{\sigma_0} = \mathcal{L}^{-1}\,\frac{U(s)}{s} \qquad [46]$$

or

$$U(s) = s\,\mathcal{L}\,J(t) = s\,J(s)\,, \qquad [47]$$

where $J(s)$ is the *Laplace* transform of $J(t)$.

We shall now define two new time-dependent functions, the *relaxation coefficient* $\eta(t)$, and the *creep fluidity* $\varphi(t)$. These follow from

$$\eta(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{e}_0} = \mathcal{L}^{-1}\,\frac{Q(s)}{s^2} \qquad [48a]$$

and

$$\varphi(t) = \frac{\dot{e}(t)}{\sigma_0} = \mathcal{L}^{-1}\,U(s)\,, \qquad [48b]$$

where $\dot{e}(t)$ is rate of strain and $\dot{e}_0$ is constant rate of strain. We also have

$$Q(s) = s^2\,\mathcal{L}\,\eta(t) = s^2\,\eta(s) \qquad [49a]$$

$$U(s) = \mathcal{L}\,\varphi(t) = \varphi(s)\,, \qquad [49b]$$

where $\eta(s)$ and $\varphi(s)$ are the *Laplace* transforms. The two new functions are seen to be the time-dependent analogues of the frequency-dependent complex viscosity $\eta^*(w)$ and complex fluidity $\varphi^*(w)$.

At first sight the symmetry between the respondance functions seems to be lost with the last two relations. This symmetry is restored, however, by defining two more functions

$$\varkappa(t) = \frac{\dot{\sigma}(t)}{e_0} = \mathcal{L}^{-1}\,Q(s) \qquad [50a]$$

$$\gamma(t) = \frac{e(t)}{\dot{\sigma}_0} = \mathcal{L}^{-1}\,\frac{U(s)}{s^2} \qquad [50b]$$

and therefore

$$Q(s) = \mathcal{L}\,\varkappa(t) = \varkappa(s) \qquad [51a]$$

$$U(s) = s^2\,\mathcal{L}\,\gamma(t) = s^2\,\gamma(s) \qquad [51b]$$

for rate of stress $\dot{\sigma}(t)$ and constant rate of stress $\dot{\sigma}_0$.

It follows from eqs. [49b] and [51a] that

$$U(t) = \varphi(t) \qquad [52a]$$

$$Q(t) = \varkappa(t)\,. \qquad [52b]$$

From the definitions, eqs. [48b] and [50a], it may be seen that the creep fluidity $\varphi(t)$ represents the characteristic time function of the rate of strain in response to a unit-step function of stress while $\varkappa(t)$ represents the characteristic time function of the rate of stress in response to a unit-step function of strain.

Leaderman (20) has called $sJ(s)$ and $sG(s)$ the *Carson* transform of $J(t)$ and $G(t)$. Extending this terminology, the creep compliance $J(t)$ might also be called the "indicial retardance" representing the characteristic time function of the strain in response to a unit-step function of stress. It then follows that $U(t)$ is "*Green*'s function" for the retardance (21), representing the characteristic time function of the strain in response to a unit-impulse function of stress. Similarly, $G(t)$ represents the characteristic time function of the stress in response to a unit-step function of strain while $Q(t)$ represents the characteristic time function of the stress in response to a unit-impulse function of strain.

We may therefore use $U(t)$ and $Q(t)$ when referring to the characteristic time functions of the *strain*, or *stress*, in response to *unit-impulse functions* of stress, or strain, respectively, and use $\varphi(t)$ and $\varkappa(t)$ when referring to the characteristic time functions of the *rate of strain*, or the *rate of stress*, in response to *unit-step functions* of stress, or strain, respectively. Eqs. [52a, b] express the equivalence of the two viewpoints.

Finally, to complete the correspondence between the time- and the frequency-dependent functions, we may define two new frequency-dependent functions

$$\varkappa^*(w) = \dot{\sigma}(w)/e(w) \qquad [53a]$$

$$\gamma^*(w) = 1/\varkappa^*(w)\,. \qquad [53b]$$

We then have the important relations

$$G^*(w)\cdot J^*(w) = \eta^*(w)\cdot\varphi^*(w) = \varkappa^*(w)\cdot\gamma^*(w) = 1 \qquad [54]$$

$$G(s)\cdot J(s) = \eta(s)\cdot\varphi(s) = \varkappa(s)\cdot\gamma(s) = 1/s^2 \qquad [55]$$

$$G(t)\,{*}\,J(t) = \eta(t)\,{*}\,\varphi(t) = \varkappa(t)\,{*}\,\gamma(t) = t\,, \qquad [56]$$

where the last line represents convolution integrals.

Table 3 summarizes the possible relations between the viscoelastic functions discussed in this section. The time-dependent functions have been entered as their *Laplace* transforms. In the body of the table, when a time-dependent function appears with (w) instead of (s), the *Laplace* transform variable s has to be replaced by the harmonic operator jw. Conversely, when a frequency-dependent function appears with (s) instead of (w), the harmonic operator jw must be replaced by s. Taking $X(s)$ as a "dummy" for any of the time-dependent functions and $X^*(w)$ similar-

Table 3
Relations between the Viscoelastic Functions

Given / Wanted	$\varkappa^*(w)$	$\eta^*(w)$	$G^*(w)$	$\eta(s)$	$G(s)$	$\frac{Q(s)}{\varkappa(s)}$	$\frac{U(s)}{\varphi(s)}$	$J(s)$	$\gamma(s)$	$J^*(w)$	$\varphi^*(w)$	$\gamma^*(w)$
$\varkappa^*(w)$	$\varkappa^*(w)$	$-w^2\eta^*(w)$	$jwG^*(w)$	$-jw^3\eta(w)$	$-w^2G(w)$	$jwQ(w)$	$\frac{jw}{U(w)}$	$\frac{1}{J(w)}$	$\frac{1}{jw\gamma(w)}$	$\frac{jw}{J^*(w)}$	$-\frac{w^2}{\varphi^*(w)}$	$\frac{1}{\gamma^*(w)}$
$\eta^*(w)$	$-\frac{\varkappa^*(w)}{w^2}$	$\eta^*(w)$	$\frac{G^*(w)}{jw}$	$jw\eta(w)$	$G(w)$	$\frac{Q(w)}{jw}$	$\frac{1}{jwU(w)}$	$-\frac{1}{w^2J(w)}$	$-\frac{1}{jw^3\gamma(w)}$	$\frac{1}{jwJ^*(w)}$	$\frac{1}{\varphi^*(w)}$	$-\frac{1}{w^2\gamma^*(w)}$
$G^*(w)$	$\frac{\varkappa^*(w)}{jw}$	$jw\eta^*(w)$	$G^*(w)$	$-w^2\eta(w)$	$jwG(w)$	$Q(w)$	$\frac{1}{U(w)}$	$\frac{1}{jwJ(w)}$	$-\frac{1}{w^2\gamma(w)}$	$\frac{1}{J^*(w)}$	$\frac{jw}{\varphi^*(w)}$	$\frac{1}{jw\gamma^*(w)}$
$\eta(s)$	$\frac{\varkappa^*(s)}{s^3}$	$\frac{\eta^*(s)}{s}$	$\frac{G^*(s)}{s^2}$	$\eta(s)$	$\frac{G(s)}{s}$	$\frac{Q(s)}{s^2}$	$\frac{1}{s^2U(s)}$	$\frac{1}{s^3J(s)}$	$\frac{1}{s^4\gamma(s)}$	$\frac{1}{s^2J^*(s)}$	$\frac{1}{s\varphi^*(s)}$	$\frac{1}{s^3\gamma^*(s)}$
$G(s)$	$\frac{\varkappa^*(s)}{s^2}$	$\eta^*(s)$	$\frac{G^*(s)}{s}$	$s\eta(s)$	$G(s)$	$\frac{Q(s)}{s}$	$\frac{1}{sU(s)}$	$\frac{1}{s^2J(s)}$	$\frac{1}{s^3\gamma(s)}$	$\frac{1}{sJ^*(s)}$	$\frac{1}{\varphi^*(s)}$	$\frac{1}{s^2\gamma^*(s)}$
$\frac{Q(s)}{\varkappa(s)}$	$\frac{\varkappa^*(s)}{s}$	$s\eta^*(s)$	$G^*(s)$	$s^2\eta(s)$	$sG(s)$	$Q(s)$	$\frac{1}{U(s)}$	$\frac{1}{sJ(s)}$	$\frac{1}{s^2\gamma(s)}$	$\frac{1}{J^*(s)}$	$\frac{s}{\varphi^*(s)}$	$\frac{1}{s\gamma^*(s)}$
$\frac{U(s)}{\varphi(s)}$	$\frac{s}{\varkappa^*(s)}$	$\frac{1}{s\eta^*(s)}$	$\frac{1}{G^*(s)}$	$\frac{1}{s^2\eta(s)}$	$\frac{1}{sG(s)}$	$\frac{1}{Q(s)}$	$U(s)$	$sJ(s)$	$s^2\gamma(s)$	$J^*(s)$	$\frac{\varphi^*(s)}{s}$	$s\gamma^*(s)$
$J(s)$	$\frac{1}{\varkappa^*(s)}$	$\frac{1}{s^2\eta^*(s)}$	$\frac{1}{sG^*(s)}$	$\frac{1}{s^3\eta(s)}$	$\frac{1}{s^2G(s)}$	$\frac{1}{sQ(s)}$	$\frac{U(s)}{s}$	$J(s)$	$s\gamma(s)$	$\frac{J^*(s)}{s}$	$\frac{\varphi^*(s)}{s^2}$	$\gamma^*(s)$
$\gamma(s)$	$\frac{1}{s\varkappa^*(s)}$	$\frac{1}{s^3\eta^*(s)}$	$\frac{1}{s^2G^*(s)}$	$\frac{1}{s^4\eta(s)}$	$\frac{1}{s^3G(s)}$	$\frac{1}{s^2Q(s)}$	$\frac{U(s)}{s^2}$	$\frac{J(s)}{s}$	$\gamma(s)$	$\frac{J^*(s)}{s^2}$	$\frac{\varphi^*(s)}{s^3}$	$\frac{\gamma^*(s)}{s}$
$J^*(w)$	$\frac{jw}{\varkappa^*(w)}$	$\frac{1}{jw\eta^*(w)}$	$\frac{1}{G^*(w)}$	$-\frac{1}{w^2\eta(w)}$	$\frac{1}{jwG(w)}$	$\frac{1}{Q(w)}$	$U(w)$	$jwJ(w)$	$-w^2\gamma(w)$	$J^*(w)$	$\frac{\varphi^*(w)}{jw}$	$jw\gamma^*(w)$
$\varphi^*(w)$	$-\frac{w^2}{\varkappa^*(w)}$	$\frac{1}{\eta^*(w)}$	$\frac{jw}{G^*(w)}$	$\frac{1}{jw\eta(w)}$	$\frac{1}{G(w)}$	$\frac{jw}{Q(w)}$	$jwU(w)$	$-w^2J(w)$	$-jw^3\gamma(w)$	$jwJ^*(w)$	$\varphi^*(w)$	$-w^2\gamma^*(w)$
$\gamma^*(w)$	$\frac{1}{\varkappa^*(w)}$	$-\frac{1}{w^2\eta^*(w)}$	$\frac{1}{jwG^*(w)}$	$-\frac{1}{jw^3\eta(w)}$	$-\frac{1}{w^2G(w)}$	$\frac{1}{jwQ(w)}$	$\frac{U(w)}{jw}$	$J(w)$	$jw\gamma(w)$	$\frac{J^*(w)}{jw}$	$-\frac{\varphi^*(w)}{w^2}$	$\gamma^*(w)$

ly for any of the frequency-dependent functions, we have

$$X(w) = [X(s)]_{s=jw} \quad [57]$$

$$X^*(s) = [X^*(w)]_{jw=s} \quad [58]$$

(cf. eqs. [22a, b]). The use of the table will be illustrated on two simple examples.

Example (2). Find the relaxation modulus $G(t)$ if the complex compliance

$$J^*(w) = J - j\,\varphi/w\,. \quad [59]$$

Table 3 gives the relation between $G(t)$ and $J^*(w)$ as

$$G(s) = 1/s\,J^*(s) = 1/s\,[J^*(w)]_{jw=s}\,. \quad [60]$$

Replacing jw in $J^*(w)$ by s and substituting in the above relation

$$G(s) = \frac{1}{J\,s + \varphi} = \frac{G}{s + 1/\tau}\,. \quad [61]$$

Therefore

$$G(t) = \mathcal{L}^{-1}\,\frac{G}{s + 1/\tau} = G\exp - t/\tau\,. \quad [62]$$

Example (3). Find the storage modulus $G'(w)$ if the relaxation modulus

$$G(t) = G\exp - t/\tau\,. \quad [63]$$

Table 3 gives the required relation as

$$G^*(w) = jw\,G(w) = jw\,[G(s)]_{s=jw}\,.$$

$$G(s) = \frac{G}{s + 1/\tau} = \frac{G\,\tau}{1 + \tau\,s} \quad [64]$$

$$jw\,G(w) = \frac{jw\,G\,\tau}{1 + jw\,\tau} \quad [65]$$

and therefore

$$G'(w) = \frac{G w^2\,\tau^2}{1 + w^2\,\tau^2}\,. \quad [66]$$

Practical applications

The method outlined here is useful when dealing with the mathematics of rheological apparatus. This will be demonstrated on two simple examples.

Example (4). Find the storage and loss moduli for a viscoelastic liquid from the forced oscillations of a cylinder in a concentric cup containing the liquid. The cylinder has moment of inertia I_r and is suspended from a wire having rotational frictance F_r and torsional stiffness E_r. The upper end of the suspension is driven with radian frequency w.

The stress circuit diagram (cf. fig. 1a) is as shown in fig. 6, where the rotational impedances of the instrument, jwI_r, F_r and E_r/jw, have been turned into "equivalent relaxances" using eq. [8a] in which jw has been substituted for s.

We then have, for the steady state,

$$[H_r(E_r + jw\,F_r - w^2 I_r) + G + jw\,\eta]\,e(w) = \sigma(w)\,. \quad [67]$$

The observed variables are the amplitude ratio A (the ratio of the angular amplitude of the drive, θ_d, to the angular amplitude of the cylinder, θ_c), and the phase angle ε between the two amplitudes.

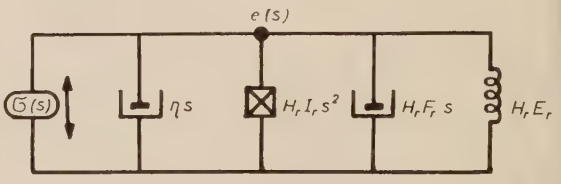


Fig. 7. Stress Circuit Diagram for Rotational Viscometer

For a top-drive apparatus the sinusoidal torque transmitted to the cylinder through the wire is

$$\Theta(w) = H_r\,(E_r + jw\,F_r)\,\theta_d \exp jwt\,, \quad [68]$$

while the angular displacement of the cylinder

$$\theta(w) = \theta_c \exp j\,(w\,t - \varepsilon)\,. \quad [69]$$

Using eq. [9], substituting into eq. [67] and rearranging

$$G^*(w) = H_r\,(E_r + jw\,F_r)\,A\exp j\,\varepsilon - \\ - H_r\,(E_r + jw\,F_r - w^2\,I_r)\,, \quad [70]$$

where $A = \theta_d/\theta_c$, and $\exp j\varepsilon = \cos\varepsilon + j\sin\varepsilon$. Separating the real and imaginary parts

$$G'(w) = H_r A\,(E_r\cos\varepsilon - w\,F_r\sin\varepsilon) - H_r(E_r - w^2 I_r) \quad [70a']$$

$$G''(w) = H_r A\,(E_r\sin\varepsilon + w\,F_r\cos\varepsilon) - H_r w\,F_r\,. \quad [70b']$$

H_r, for a concentric cup and cylinder is, of course,

$$H_r = \frac{1}{4\,\pi\,h}\left[\frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_1^2}\right], \quad [71]$$

where h is the height (length of immersion) of the cylinder and r_1 and r_2 are the radii of the cup and the cylinder respectively.

Example (5). Find the viscosity of a *Newtonian* liquid from the

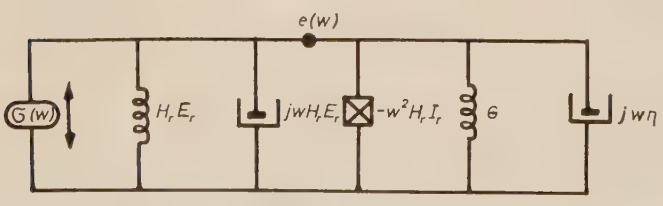


Fig. 6. Stress Circuit Diagram for Forced Oscillation Torsion Pendulum

deflection of the cylinder in a cup-driven rotational viscometer.

Here the stress circuit diagram is as shown in fig. 7, and we have, for zero initial conditions,

$$[\eta\, s + H_r\,(I_r\, s^2 + F_r\, s + E_r)]\, e\,(s) = \sigma\,(s)\,. \quad [72]$$

The *Laplace* transform of the torque transmitted to the cylinder through the sample, for constant angular velocity Ω, is

$$\Theta\,(s) = \eta\,\Omega/s\,. \quad [73]$$

From eqs. [9] and [73]

$$\frac{\sigma\,(s)}{e\,(s)} = \frac{H_r\,\eta\,\Omega}{s\,\theta\,(s)}\,. \quad [74]$$

Substituting and rearranging

$$\theta(s) = \frac{\eta\,\Omega}{H_r\, I_r\, s\left(s^2 + \dfrac{H_r\, F_r + \eta}{H_r\, I_r}\, s + \dfrac{E_r}{I_r}\right)}\,. \quad [75]$$

The observed deflection θ_∞ is the steady-state solution which is readily found from a table of *Laplace* transforms (22) as

$$\theta_\infty = \mathcal{L}_\infty^{-1} \frac{a_0}{s[(s+\alpha)^2+\beta^2]} = \frac{a_0}{\alpha^2+\beta^2} = \frac{\eta\,\Omega}{H_r E_r}\,. \quad [76]$$

From this,

$$\eta = H_r\, E_r\, \theta_\infty/\Omega\,, \quad [77]$$

where H_r is as before.

Summary

A method is developed which allows the application of the operational tools used in electric circuit theory directly to the solution of mechanical and rheological problems without recourse to electromechanical analogies. *Generalised respondance functions* are defined from $Q(s)\, e(s) = \sigma(s)$ and $U(s)\, \sigma(s) = e(s)$ where $Q(s)$ and $U(s)$ are the (generalised) *relaxance* and *retardance functions* and $e(s)$ and $\sigma(s)$ are the *Laplace* transforms of the shear strain and the shearing stress. The rheological model is regarded as part of a stress circuit diagram. Using the combination rules: relaxances add in parallel, retardances add in series, the respondance functions for any given model can be found immediately by applying the methods of "node analysis" to the stress circuit diagram. The relation of the respondance functions to the other methods for characterizing linear viscoelastic behaviour is discussed. These considerations lead to the definition of some new functions, the most important of which are the *relaxation coefficient* $\eta(t)$ and the *creep fluidity* $\varphi(t)$, the time-dependent analogues of the frequency-dependent complex viscosity $\eta^*(w)$ and complex fluidity $\varphi^*(w)$. The paper is concluded by a demonstration of the usefulness of the respondance function method in the treatment of the mathematics of rheological apparatus.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode entwickelt, welche die *unmittelbare* Anwendung der in der Theorie des elektrischen Stromkreises gebräuchlichen Operatorenmethoden zur Lösung mechanischer und rheologischer Probleme ohne den Umweg über den analogen elektrischen Stromkreis gestattet. *Verallgemeinerte Respondanzfunktionen*, die (verallgemeinerte) *Relaxanzfunktion* $Q(s)$ und die (verallgemeinerte) *Retardanzfunktion* $U(s)$ werden durch die Gleichungen $Q(s)\, e(s) = \sigma(s)$ und $U(s)\, \sigma(s) = e(s)$ eingeführt, in welchen $\sigma(s)$ und $e(s)$ die *Laplace*schen Transformationen der Spannung und der Verformung darstellen. Das rheologische Modell wird als Bestandteil eines Spannungskreisdiagrammes betrachtet. Mit Hilfe der Kombinationsregeln: Relaxanzen werden in Parallelschaltung, Retardanzen in Serienschaltung addiert, kann die Respondanzfunktion eines beliebigen Modells unter Anwendung der Methode der Knotenpunktanalyse an das Spannungskreisdiagramm direkt niedergeschrieben werden. Die Beziehungen der Respondanzfunktionen zu den für die Charakterisierung des linearen viskoelastischen Verhaltens üblichen Funktionen werden diskutiert. Diese Betrachtungen führen zur Definition einiger weiterer neuer Funktionen, unter welchen der Relaxationskoeffizient $\eta(t)$ und die Kriechfluidität $\varphi(t)$, die zeitabhängigen Analoga der frequenzabhängigen komplexen Viskosität $\eta^*(w)$ und komplexen Fluidität $\varphi^*(w)$, die wichtigsten sind. Zum Schluß wird die Nützlichkeit der Respondanzfunktionsmethode für die mathematische Behandlung rheologischer Geräte an Hand von Beispielen erläutert.

References

1) *Alfrey, T.*, Mechanical Behaviour of High Polymers (New York–London 1948).

2) *Alfrey, T.* and *P. M. Doty*, J. Appl. Phys. **16**, 700–713 (1945).

3) *Alfrey, T.* and *E. F. Gurnee*, in: *F. R. Eirich*, Rheology Vol. I, pp. 387–429 (New York 1956).

4) *Kästner, S.* and *E. Schlosser*, Kolloid-Z. **152**, 116–121 (1957).

5) *Miles, J.*, J. Acoust. Soc. Amer. **14**, 183–192 (1943).

6) *Gardner, M. F.* and *J. L. Barnes*, Transients in Linear Systems, Vol. I, pp. 60–64 (New York 1953).

7) *Burgers, J. M.*, in: First Report on Viscosity and Plasticity, 2nd ed., pp. 5–72 (Amsterdam 1939).

8) *Hähnle, W.*, Wiss. Veröff. Siemens Konzern **11**, 1–23 (1932).

9) *Bloch, A.*, J. Inst. of Electr. Eng. **92**, Pt. I, 157–169 (1945).

10) *Gardner* and *Barnes*, l. c., pp. 46–49.

11) *Le Corbeiller, P.* and *Y. W. Yeung*, J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 643–648 (1952).

12) *Firestone, F. A.*, J. Acoust. Soc. Amer. **4**, 249–267 (1933).

13) *Firestone, F. A.*, J. Appl. Phys. **9**, 373–387 (1938).

14) *Alfrey*, l. c., pp. 193–194.

15) *Gardner* and *Barnes*, l. c., pp. 38–40.

16) *Goldman, S.*, Transformation Calculus and Electrical Transients, pp. 49–54 (London 1949).

17) *Gardner* and *Barnes*, l. c., pp. 51–52.

18) *Leaderman, H.*, in: *F. R. Eirich*, Rheology, Vol. II, pp. 1–61 (New York 1958).

19) *Alfrey*, l. c., pp. 125–126.

20) *Leaderman, H.*, Trans. Soc. Rheol. **1**, 213–222 (1957).

21) *Goldman*, l. c., pp. 103–106.

22) e. g. *Gardner* and *Barnes*, l. c., p. 342, p. 1.304.

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Properties of Polymethylacrylate

By Yōichi Ishida

With 11 figures and 1 table

(Received July 22, 1960)

Introduction

Mead and *Fuoss* (1) measured the dielectric properties of polymethylacrylate and brought light to the behavior of the high temperature absorption and suggested the existence of the low temperature absorption. After that *Thurn* and *Wolf* (2) measured its dielectric properties at a fixed temperature and showed the existence of the two dielectric absorptions. Recently *Brouckère* (3) reported that the apparent activation energy for low temperature absorption is 14 Kcal/mole. As far as the low temperature absorption is concerned, however, the temperature dependence of its magnitude and shape has not yet been clarified, and hence the authors measured the dielectric properties of polymethylacrylate over a wide frequency and temperature range.

Experimental

Polymethylacrylate is a sample manufactured by Tōa Gosei Co. Ltd. In order to separate some monomer and some low molecular weight material contained in it, the polymer as received is dissolved in acetone and reprecipitated by adding methyl alcohol. For the dielectric measurement, the films are prepared by the solvent casting of the purified powder, where aceton is used as the solvent. In order to remove the trace of the solvent remained in the film, the film set in the frame is kept under the condition of 10^{-3} mm Hg and 70° C for a week. The density of this film is 1.221. Then silver is spattered on the surface of the film as electrodes and a guard.

The method of measurement is similar to that of the previous report (4).

Results and Discussion

The dielectric behavior of the frequency-dependence of ε' and ε'' at various fixed temperatures in the low temperature range is shown in figs. 1 and 2 and the dielectric behavior in the high temperature range is shown in figs. 3 and 4. For the sake of simplicity, the high temperature absorption and the low temperature absorption are respectively called the α-absorption and the β-absorption in this paper.

In order to discuss quantitatively the temperature dependence of the magnitude and shape of these dielectric absorptions, the *Cole-Cole*'s circular arc law (5) is applied to the data. The example of *Cole*'s plot for the α-absorption is shown in fig. 5, and the example for the β-absorption is shown in fig. 6. The locus of *Cole*'s plot for the α-

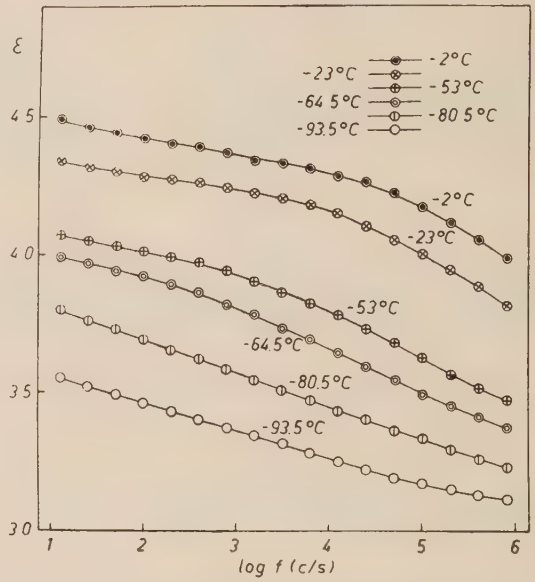


Fig. 1. Frequency dependence of ε' at various temperatures in the low temperature range

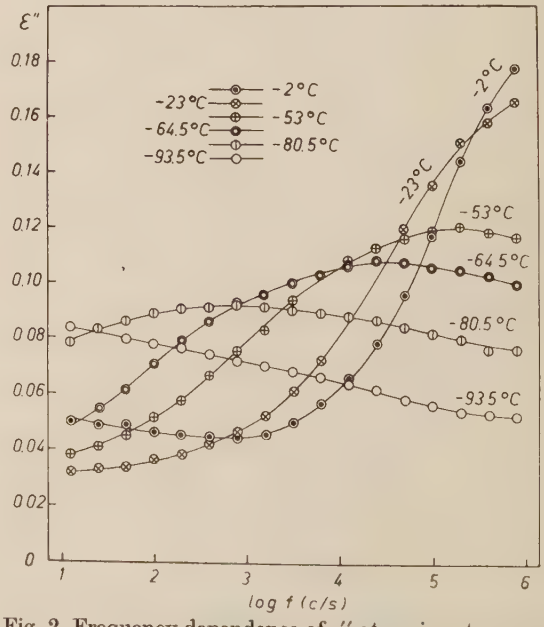


Fig. 2. Frequency dependence of ε'' at various temperatures in the low temperature range

absorption (see fig. 5) deviates from the circular arc on the left hand. The fact that the data do not satisfy the *Cole*'s plot depends on the fact that the α-loss curve is asymmetrical. The asymmetry of the loss curve might be caused by the overlap of the tail of the α-absorption to the tail (right hand) of the β-absorption. If this assumption is right, the asymmetry of the α-loss curve must increase with increasing temperature, because α-absorption peak moves more rapidly than the β-absorption peak, and the overlap of their tails increases with increasing temperature.

In order to check the above-mentioned assumption, the two loss curves normalized by the maximum value are superposed as shown in fig. 7. The open circles are the data at 46.5° C and the closed circles are the data at 25.5° C. On the left hand, the closed circles and the open circles exist on the one curve, but on the right hand, the curve at higher temperature is slower than the curve at lower temperature, that is, the loss curve at higher temperature is more asymmetrical. This fact supports the above assumption that the asymmetry of the α-absorption depends on the overlap of the tails of the loss curves. Furthermore, this result gives

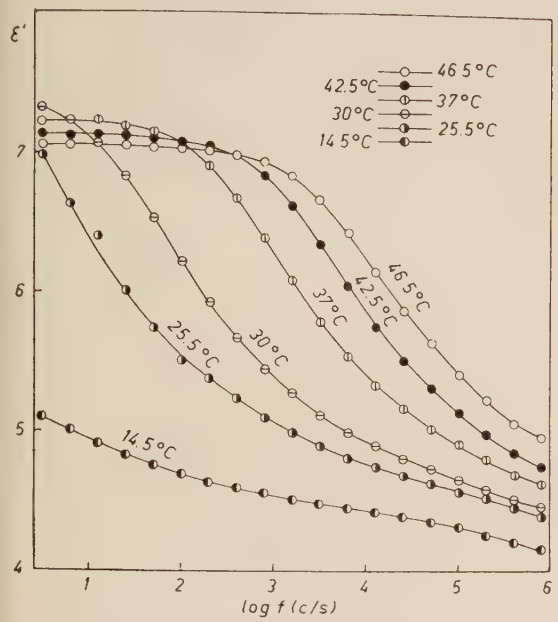


Fig. 3. Frequency dependence of ε' at various temperatures in the high temperature range

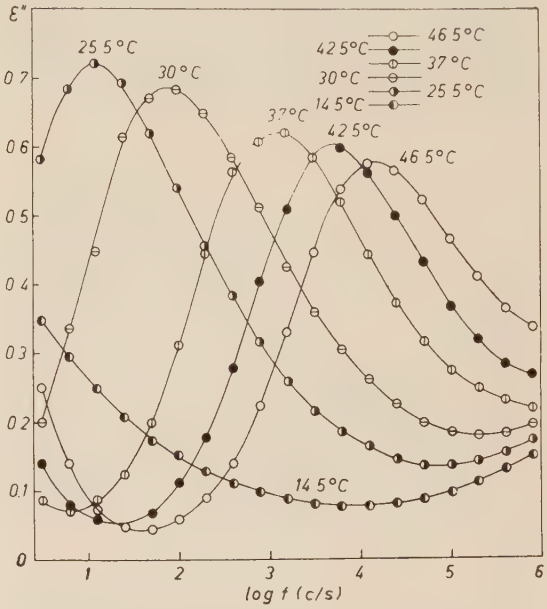


Fig. 4. Frequency dependence of ε'' at various temperatures in the high temperature range

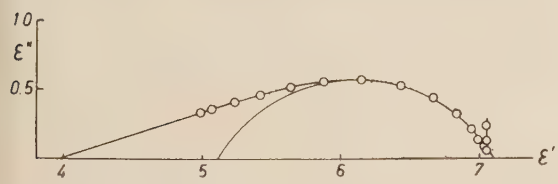


Fig. 5. *Cole-Cole*'s plot for the α-absorption at 46.5° C.

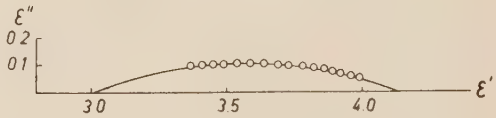


Fig. 6. *Cole-Cole*'s plot for the β-absorption at —64.5° C.

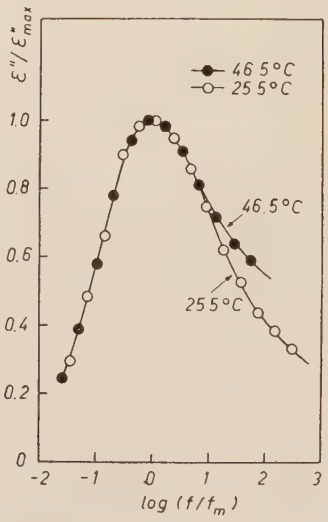


Fig. 7. Superposition of the normalized α-loss curves

an example that the time-temperature superposition principles (6) are not always accurately applicable even at temperatures much higher than the so-called T_g.

Therefore, by assuming that the α-absorption is symmetrical or by drawing such a circular arc that passes through the points on the right hand (lower frequency side), the *Cole*'s parameters, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$, will be determined as shown in fig. 5, where the

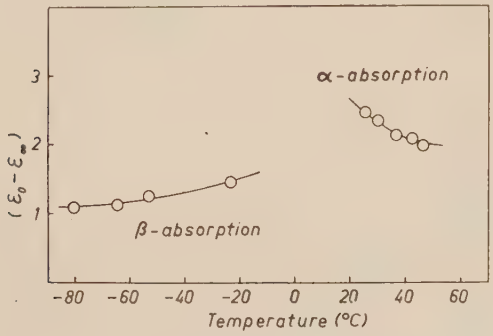


Fig. 8. Temperature dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for α-absorption and β-absorption

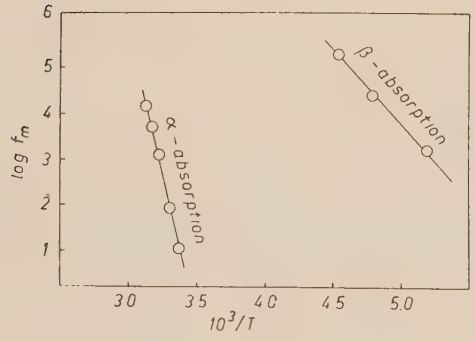


Fig. 10. Plot of log f_m against reciprocal absolute temperature

rise at the right end of the arc is ascribed to the ionic conduction at lower frequencies. $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ determined at each temperature were plotted against temperature in figs. 8 and 9. The data of the α-absorption satisfy the *Cole*'s plot and these results are also plotted in figs. 8 and 9.

In order to calculate apparent activation energy, $\Delta H^{\neq}$ as shown in fig. 10, log f_m is plotted against the reciprocal of absolute temperature, where f_m is the frequency corresponding to loss maximum. The plots against $1/T$ give approximate straight lines, and $\Delta H^{\neq}$ are calculated from the slopes of the lines. $\Delta H^{\neq}$ for the α-absorption and the β-absorption are respectively 57 Kcal/mole and 15 Kcal/mole.

In the case of polymethylmethacrylate (PMMA) (8), the dielectric behaviors of the two absorptions have been measured. The behaviors of the two absorption peaks of PMMA are shown together with the two absorption peaks of polymethylacrylate (PMA) by the diagram of log f_m against

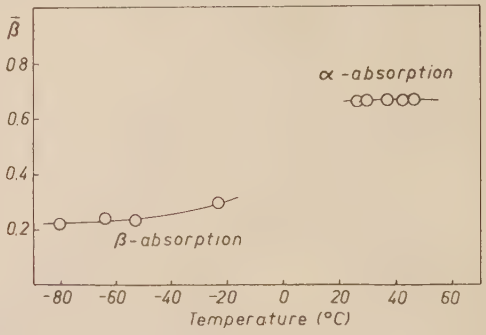


Fig. 9. Temperature dependence of $\bar{\beta}$ for α-absorption and β-absorption

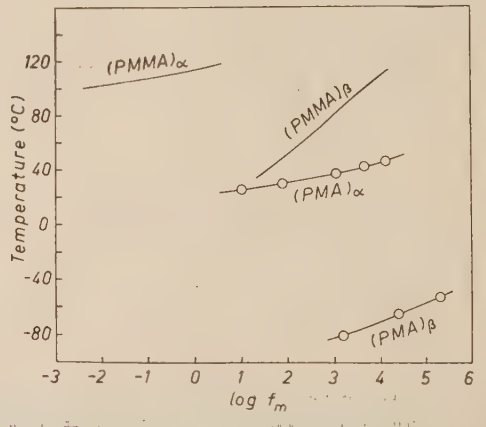


Fig. 11. Temperature dependence of log f_m for polymethyl acrylate and polymethyl methacrylate

temperature in fig. 11. The plot for the α-absorption of PMMA are the data of *Saito* and *Nakajima* (7) and that for the β-absorption are the author's data which are not yet published (9). In fig. 11, $(PMA)_\alpha$ and $(PMA)_\beta$ mean respectively the α-ab-

Table 1

Then mean values of apparent activation energy of the α-absorption and the β-absorption in PMA and PMMA

Polymer	$\Delta H^{\neq}$ for the α-absorption	$\Delta H^{\neq}$ for the β-absorption
PMA	57 Kcal/mole	15 Kcal/mole
PMMA	110 Kcal/mole	20 Kcal/mole

sorption and the β-absorption of PMA, and $(PMMA)_\alpha$ and $(PMMA)_\beta$ mean respectively the α-absorption and the β-absorption of PMMA. As shown in fig. 11, there is $(PMA)_\beta$ at lower temperatures and higher frequencies as well as there is $(PMA)_\alpha$ at lower temperatures and higher frequencies. As shown in table 1, $\Delta H^{\neq}$ for PMMA are respectively larger than those for PMA.

There are found such differences as shown in fig. 11 and table 1 between PMA and PMMA, on account of the substitution of the methyl group on the main chain by a small hydrogen atom. Their chemical structures, however, are not only alike, but the temperature dependences of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ for PMMA (7, 9) are similar to those of PMA shown in figs. 8 and 9, though their absolute values are different. It will be, therefore, reasonable to adopt the same mechanisms as admitted for the two absorptions for PMMA (8, 10, 11, 12). That is, it is interpreted that the α-absorption is attributed to such dielectric response as having a close relation with the segmental movement of the main chain and the β-absorption is attributed to the dielectric response related to the rotation of the side ester group. *Heijböer* (10), in the viscoelastic studies of the β-absorption of PMMA, concluded that the existence of steric hindrance by methyl groups is essential for the occurrence of the β-maximum, since copolymers with increasing amounts of methylacrylate (where the methyl group on the main chain is substituted by a small hydrogen atom) show a gradual disappearance of the damping maximum. In the dielectric case, however, the β-absorption for pure PMA exists at higher frequencies and lower temperatures, and hence it is also expected that the mechanical β-loss peak will not disappear, but will move out from the range of measurement. That is, it is considered that the existence of the steric hindrance by methyl group is not essential for the occurrence of the β-loss maximum, although the location of the β-absorption shifts to higher frequencies and lower temperatures by the lack of the steric hindrance by methyl group. This is also supported by the fact that the β-damping maximum for pure PMA has been found in the visco-elastic measurement by *Thurn* and *Wolf* (2).

Acknowledgement

The author wishes to thank Prof. *M. Takayanagi* and *F. Irie* of Kyushu University for their numerous supports and suggestions contributed inestimably to the background required for the preparation of this work. He heartily thanks Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University for helpful discussions. His thanks are also due to Mr. *O. Amano* for his kind help in the course of the experimental work. He wishes to acknowledge the kindness of Tōa Gosei Co. Ltd. for providing him with the sample.

Summary

The behaviors of the two dielectric absorptions for polymethyl acrylate were measured over a wide range of frequency and temperature. The temperature dependences of the magnitude and the shape of the two absorptions were determined by using the *Cole-Cole*'s circular arc law. While *Cole*'s plots for the β-absorption lay on the circular arc, the plots for the α-absorption deviated from the arc on the high frequency side. It was found from the result of the superposition of the α-loss curves that the deviation from the arc is caused by the overlapping of the tail of the β-absorption on the tail of the high frequency side of the α-absorption. The mean apparent activation energy for the α-absorption was 57 Kcal/mole and that for the β-absorption was 15 Kcal/mole.

Zusammenfassung

Das dielektrische Verhalten der zwei Absorptionsbereiche für Polymethylacrylat wurde über einen weiten Bereich von Frequenz und Temperatur gemessen. Die Temperaturabhängigkeiten der Höhe und der Form beider Absorptionen wurde mit Hilfe der *Cole-Cole*-Bogenregel bestimmt. Während die *Cole*-Auftragung für die β-Absorption auf einem Kreis liegt, weicht die Auftragung für die α-Absorption auf der Hochfrequenzseite vom Kreis ab. Es wurde aus der Überlagerung der Verlustwinkelkurven gefunden, daß die Abweichung vom Bogen durch die Überlappung des Ausläufers der β-Absorption an der Hochfrequenzseite der α-Absorption verursacht ist. Die mittlere scheinbare Aktivierungsenergie für die α-Absorption beträgt 57 kcal/mol und die für die β-Absorption 15 kcal/mol.

References

1) *Mead, D. J.* and *E. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2389 (1942).
2) *Thurn, H.* and *K. Wolf*, Kolloid-Z. **148**, 16 (1956).
3) *Brouckère, L.* and *G. Offergeld*, J. Polymer. Sci. **30**, 105 (1958).
4) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
5) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
6) *Ferry, J. D.*, *M. L. Williams* and *E. R. Fitzgerald*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
7) *Shogo Saito* and *Tatsuji Nakajima*, J. Polymer Sci. **2**, 93 (1959).
8) *Deutsch, K. E.*, *A. W. Hoff* and *W. Reddish*, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
9) *Ishida, Y.*, *O. Amano* and *M. Takayanagi* (unpublished data).
10) *Heijböer, J.*, Kolloid-Z. **148**, 36 (1956).
11) *Thurn, H.* and *E. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 134 (1956).
12) *Thurn, H.*, Kolloid-Z. **165**, 57 (1959).

Aus dem Institut für Plastforschung, Bereich Physik, Leipzig, der Deutschen Akademie der Wissenschaften

Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk bei der Dehnung

Von Heinz Tautz

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. Juni 1960)

1. Einleitung

Durch die Beobachtung der thermischen Eigenschaften, d. h. des linearen Ausdehnungskoeffizienten, der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit, erhält man wichtige Aufschlüsse über den Ordnungszustand und die Kinetik der Molekülketten von makromolekularen Substanzen. Verhältnismäßig wenig wurde bisher die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit für derartige Untersuchungen herangezogen. In den meisten diesbezüglichen Arbeiten wurde ihre Temperaturabhängigkeit verfolgt, in einigen auch die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und der Einfluß des Vernetzungsgrades (1–7).

Die Beobachtungsergebnisse fanden eine qualitative Deutung, indem temperaturabhängige Schwankungen der Wärmeleitfähigkeit in Beziehung gesetzt wurden zur Anregung von Torsionsschwingungen der Molekülkette oder von Schwingungen der Seitenketten, zum Aufschmelzen von kristallinen Teilbereichen bzw. zur Anregung von Schwingungen übergeordneter Strukturen. *Holzmüller* und *Münx* (5) setzten den Wärmetransport längs der Molekülketten und den beim Übergang von Kette zu Kette in Analogie zum Energieübergang zwischen fester oder loser gekoppelten Schwingern und erhielten dadurch einige quantitative Aussagen. Eine vollständige quantitative Theorie des gesamten Problems steht z. Zt. noch aus.

Weitgehende Veränderungen im molekularen Ordnungszustand treten, wie aus anderweitigen Untersuchungen bekannt ist, im Kautschuk bei Dehnung ein. Es ist Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, inwieweit dadurch die Wärmeleitfähigkeit des Materials beeinflußt wird.

2. Versuchsanordnung

Für diese Untersuchungen wurde eine Apparatur aufgebaut, die gestattet, die Wärmeleitfähigkeit – und zwar einen mittleren Wert derselben im Temperaturbereich von etwa 25° bis 95° C (in einigen Fällen von 25° bis 60° C) – in fadenförmigen Kautschukproben zu messen. Diese Proben wurden während des Versuchs schrittweise gedehnt (im Höchstfalle auf das $3^1/_2$fache der ursprünglichen Länge); der Wärmestrom verlief in Dehnungsrichtung; eine Messung in Richtung senkrecht zur Dehnung war mit der vorliegenden Anordnung nicht möglich. Es wurde stets im stationären Zustand gemessen und daher die Wärmeleitfähigkeit unmittelbar erhalten.

Die verwendete Meßmethode[1]) stellt ein Relativverfahren dar. Der Wärmestrom durchfließt, von dem elektrisch beheizten Metallkörper (4 in Abb. 1) herkommend, nacheinander den zu einer Schlaufe geformten Probefaden (7) und die beiden dünnen Drähte (8) aus Kupfer und Konstantan. Diese bilden gleichzeitig ein Thermoelement, dessen Schweißperle (*C*) am Ende

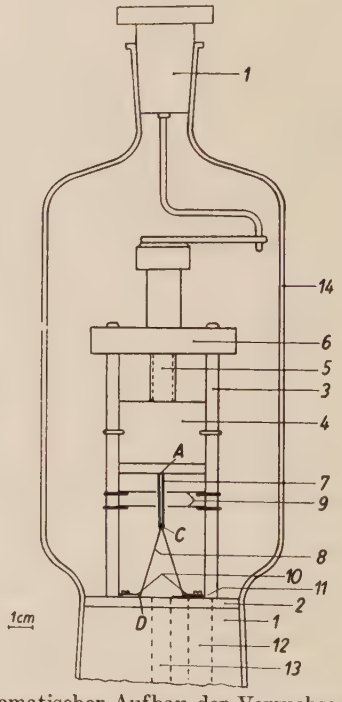


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur. 1 Metallschliffe – 2 Grundplatte – 3 Haltestäbe – 4 Heizkörper – 5 Spindel – 6 Haltevorrichtung – 7 Probefaden – 8 Thermoelement – 9 Glimmerplättchen – 10 Klemmplatte – 11 Isolierstück – 12 Bohrung für Evakuierung – 13 Bohrung für elektrische Zuführungen – 14 Vakuumgefäß – *A*, *C*, *D*, s. Text

des Probefadens sitzt und die dortige Temperatur annimmt. Die zweite Lötstelle wird durch die Verbindung (*D*) des Konstantanschenkels mit der kupfernen Grundplatte (2) gebildet, so daß die Temperaturdifferenz zwischen *C* und *D* unmittelbar bestimmt wird. Der Wärmestrom mündet in die Grundplatte (2), die auf einem großen Aluminiumkonus sitzt, der durch ein umgebendes Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten wird. Mit einem weiteren Thermoelement (nicht eingezeichnet) wird die Temperaturdifferenz

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wurde veröffentlicht in Exper. Techn. Physik **7**, 1 (1959). Ihr Aufbau wird daher hier nur kurz skizziert.

zwischen Anfang des Probefadens (bei *A*) und der Grundplatte gemessen. Der Heizkörper (4) kann mit Hilfe des oberen Schliffes (1) über die Spindel (5) gehoben werden, wobei der Probefaden gedehnt wird.

Die zur Auswertung der Messungen erforderliche Kenntnis der Querschnittskontraktion der Probefäden wurde gesondert in ihrer Abhängigkeit von der Dilatation gemessen. Um dabei den Querschnitt mechanisch nicht zu beeinflussen, wurden die Messungen mit Hilfe eines Schnellphotometers ausgeführt.

Zur Vermeidung von konvektiven Wärmeverlusten wird im Vakuum von ca. 10^{-4} Torr gearbeitet. Der Einfluß der Strahlungsverluste wurde rechnerisch genauer untersucht, wobei sich ergab, daß diese keine größeren Fehler verursachen, als die allgemeine Meßunsicherheit bedingt[2]). Versilberte Glimmerplättchen (9) mit engen Durchlaßstellen für den Probefaden unterdrücken weitgehend eine Beeinflussung der Meßstelle *C* durch die vom Heizkörper abgestrahlte Energie. Ein gewisser Resteinfluß kann mit einer Messung ohne Probefaden ermittelt und als Korrektur in Ansatz gebracht werden. Kontrollversuche, bei denen statt des Kautschukfadens Kupferdrähte verschiedener Abmessungen mit bekannter Wärmeleitfähigkeit eingespannt wurden, ergaben eine Streuung der Meßdaten innerhalb der zu erwartenden Versuchsfehlergrenze.

Die Fehlergrenzen selbst wurden zu $\pm$ 8% für die Absolutbeträge der Wärmeleitfähigkeit und zu $\pm$ 5,5% für ihre relative Änderung mit der Dehnung ermittelt.

3. Untersuchte Materialien und Meßergebnisse

Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Vulkanisate untersucht.

Abb. 2 zeigt die Ergebnisse von drei Meßreihen an Proben aus Naturkautschuk (Nr. 1 d. Tab. 1), die durch verschiedene Signaturen gekennzeichnet sind. Dabei stellt jeder eingezeichnete Punkt den Mittelwert

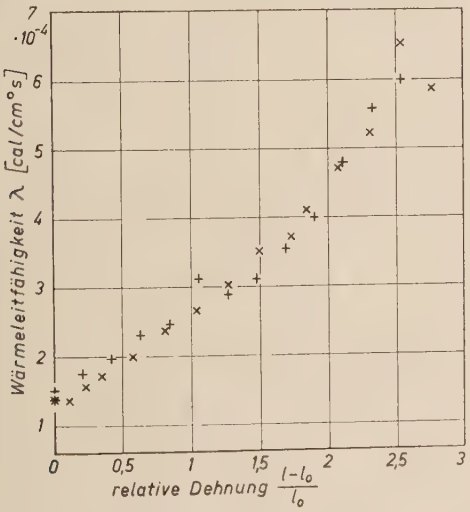


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit von Naturkautschuk in Abhängigkeit von der Dehnung; mittlere Fadentemperatur etwa 59° C

[2]) Insbesondere übt die mit zunehmender Dilatation eintretende Umfangsverminderung der Probefäden keinen Einfluß auf die Meßergebnisse aus, der gesondert berücksichtigt werden müßte.

von wenigstens drei Einzelmessungen dar, die in Abständen von 15 bis 20 Minuten gemacht wurden, nachdem nach jeweils etwa halbstündiger Wartezeit der stationäre Zustand mit Sicherheit erreicht war. Dividiert man jeden gemessenen Wert durch den Betrag der Wärmeleitfähigkeit der ungedehnten Probe, erhält man Relativwerte, wie sie in Abb. 3 dargestellt sind. Sie schließen sich gut an die eingezeichnete Kurve exponentiellen Charakters an.

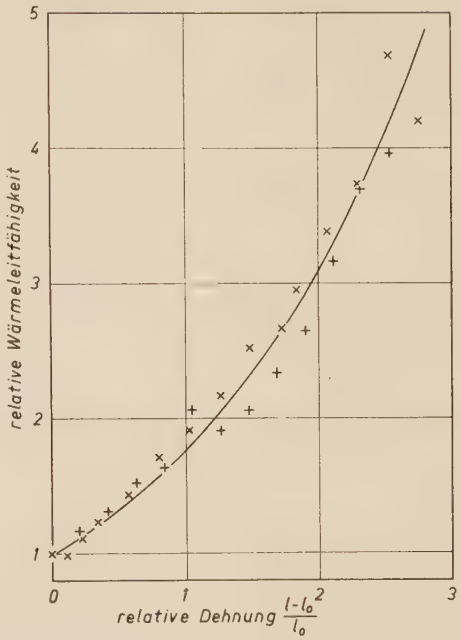


Abb. 3. Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Naturkautschuk mit der Dehnung. Die einzelnen Leitfähigkeitswerte sind jeweils auf den der ungedehnten Probe bezogen (relative Wärmeleitfähigkeit)

In gleicher Weise wurden die Ergebnisse an den übrigen Proben ausgewertet. Dabei ergab sich bei den Materialien 1 bis 5 ein im wesentlichen exponentieller, bei 6 und 7 ein linearer Verlauf der Ausgleichskurven. In Abb. 4 sind diese Kurven zusammengestellt. Die Proben aus Buna-Kautschuk (2, 3, 6 und 7) zerrissen jeweils bei bestimmten Beträgen der relativen Dehnung, was in der Abb. 4 durch Kreise am Ende der Kurven angedeutet ist. Kurve 5 (Naturkautschuk-Buna-Mischung) ist nur so weit eingetragen, wie die Meßpunkte durch eine glatte Kurve sich annähern ließen. Die Kurven für die dickeren Proben (4 und 8) enden bei verhältnismäßig kleinen Dehnungen, weil die Versuchsanordnung die Anwendung größerer Zugspannungen nicht gestattete.

Tabelle 1

Nr.	Kautschuk	Vulkanisationsagenzien	sonstige Beimischungen	Bemerkungen	Abmessungen
1	Naturkautschuk (Latex): 100 Teile	kolloidaler Schwefel: 2 Teile Vulkazit P extra N: 0,8 Teile	Zinkweiß: 3 Teile		0,6 mm ⌀
2	Buna S 3 (Igetex): 100 Teile	desgl.	desgl.		desgl.
3	Buna SS (Igetex): 100 Teile	desgl.	desgl.		desgl.
4	Naturkautschuk (smoked sheets): 100 Teile	Schwefel: 2,5 Teile Vulkazit AZ: 1,5 Teile	Zinkoxyd RS: 2,0 Teile		ca. 2,5 mm ⌀
5	Naturkautschuk (Latex): 70 Teile Buna S 3 (Igetex): 30 Teile	Schwefel: 2,0 Teile Vulkazit P extra N: 0,8 Teile	anorganische Pigmente und Farbstoffe: 12,0 Teile		0,6 mm ⌀
6	Buna S 4/T (kein monomeres Styrol eingemischt)	Schwefel: 3,3 Teile Vulkazit CT-N: 2,4 Teile		< 7% gebundener Styrolanteil[1])	ca. 2 mm breite Streifen, aus 0,5 mm dickem Fell geschnitten
7	Buna S 4/T-Styrol, Mischungsverhältnis der Monomeren: 72/28	Schwefel: 2,8 Teile Vulkazit CT-N: 1,9 Teile		ca. 27% gebundener Styrolanteil	
8	stark vulkanisierter Kautschuk	?	?		1 × 2,5 mm

[1]) Styrolanteil rührt daher, daß der verwendete Polymerisationsregler in Styrol gelöst war.

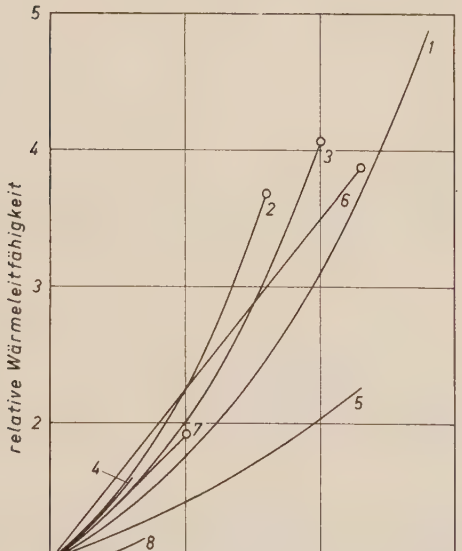


Abb. 4. Verhalten der Wärmeleitfähigkeit (bezogen auf die der ungedehnten Probe) in Abhängigkeit von der Dehnung. – 1 Naturkautschuk, dünner Faden – 2 Buna S 3 – 3 Buna SS – 4 Naturkautschuk, dicker Faden – 5 Naturkautschuk-Buna S 3 – Mischung (70/30) – 6 Buna S 4/T (7% gebundener Styrolgehalt) – 7 Buna S 4/T (ca. 27% gebundener Styrolgehalt) – 8 stark vulkanisierter Kautschuk

Abb. 5 stellt die an gedehntem Tieftemperaturkautschuk mit geringem Styrolgehalt (Material 5) beobachtbare Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dar. Die Probe wurde in kaltem Zustand auf das Dreifache ihrer ursprünglichen Länge gedehnt (im Gegensatz zu den übrigen Messungen, bei denen die Dehnung an der erwärmten Probe erfolgte). Sodann wurde der Heizkörper nur wenig erwärmt, so daß sich eine geringe mittlere Fadentemperatur ergab. Nach Einstellung des stationären Zustandes wurde die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Bei Wiederholungsmessungen im Abstand von 15 bis 20 Minuten sank die Wärmeleitfähigkeit in eindeutiger Weise noch etwas ab. Dies ist in der Abbildung durch Bezifferung der Meßpunkte in ihrer zeitlichen Reihenfolge angedeutet. Derselbe Effekt zeigte sich auch bei den weiteren Messungen, nachdem die Temperatur des Heizkörpers und damit die mittlere Fadentemperatur schrittweise erhöht worden war. Er ist reell und kann nicht etwa davon herrühren, daß bei der jeweils ersten Messung der stationäre Zustand noch nicht erreicht gewesen wäre. Entsprechende Messungen an der ungedehnten Probe sind zum Vergleich mit in Abb. 5 eingetragen.

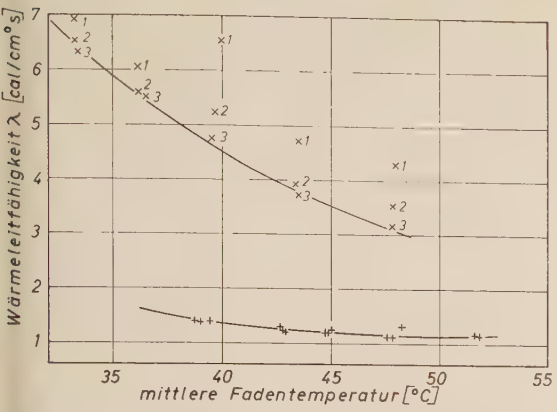


Abb. 5. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Butadien-Styrol-Kautschuk (7% Styrolgehalt) von der Temperatur. + ungedehnte Probe – × um 204% gedehnte Probe. Die Ziffern an den Meßpunkten bezeichnen die zeitliche Reihenfolge, mit der die Werte erhalten wurden

4. Diskussion der Meßergebnisse

Alle untersuchten Materialien zeigen eine mehr oder weniger starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Dehnung. Diese Zunahme setzt sofort mit beginnender Dehnung ein und bleibt über den gesamten Meßbereich erhalten. Im folgenden wird eine Deutung dieses thermischen Verhaltens auf Grund bekannter Vorstellungen über die Kinetik der Moleküle vernetzten Kautschuks bei der Dehnung einerseits und über die Wärmeleitung in Festkörpern andererseits versucht.

Im ungedehnten Kautschuk besitzen die kettenförmigen Moleküle – so wie auch in anderen Hochpolymeren – eine unregelmäßige, statistischen Gesetzen gehorchende Gestalt, die als Knäuel bezeichnet wird. Die bei der Vulkanisation entstehenden Schwefelbrücken verknüpfen jeweils zwei benachbarte Moleküle – in einigen Fällen sicher auch zwei im Knäuel benachbarte Stellen ein und desselben Moleküls –, wodurch eine makro-*Brown*sche Bewegung im Vulkanisat unmöglich gemacht wird. Die Molekülsegmente zwischen den einzelnen Schwefelbrücken bleiben jedoch beweglich. Wird der Kautschuk gedehnt – wobei im Hinblick auf unsere Versuche nur an Dehnung in einer Richtung gedacht sei –, treten Platzwechsel ein, die sich in verschiedener Hinsicht auswirken: Einmal werden die Molekülknäuel nach und nach entwirrt, und zwar so weit, wie die Vernetzungsstellen es zulassen; zum anderen werden die frei beweglichen Molekülsegmente sich immer mehr der Dehnungsrichtung parallel lagern. Schließlich tritt eine so weitgehende Parallelisierung von längeren Molekülabschnitten untereinander ein, daß mikrokristalline Bereiche entstehen. In Abb. 6 ist dies, in Anlehnung an *Alfrey* (8), stark schematisch dargestellt. Dabei sind noch die zur Dehnungsrichtung weitgehend parallel gerichteten Abschnitte etwas stärker gezeichnet worden, um hervorzuheben, daß sie immer länger und zahlreicher werden.

Die grundlegenden Vorstellungen über die Wärmeausbreitung in Festkörpern gehen auf *Debye* (9) zurück. Er geht davon aus, daß die Wärmebewegung eine elastische Bewegung der Atome ist, und nimmt an, daß ein fester Körper im Temperaturgleichgewicht fortwährend von elastischen Wellen nach allen

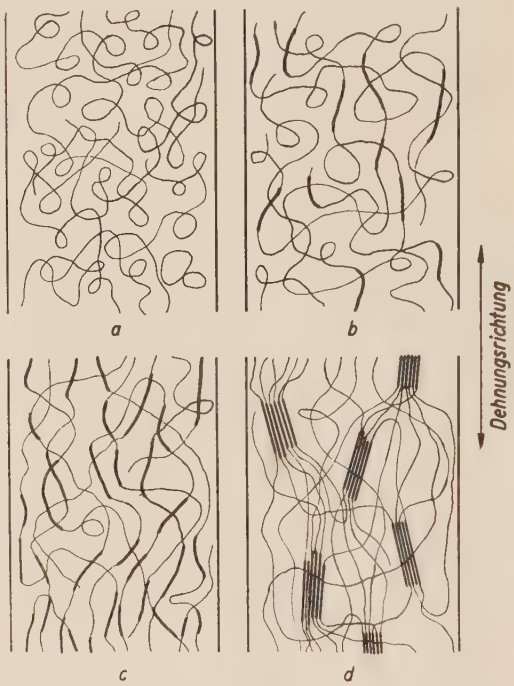


Abb. 6. Anordnung der Fadenmoleküle in einem gedehnten Hochpolymer (stark schematisiert). a) ohne Dehnung, b) bis d) mit zunehmender Dehnung

Richtungen durchlaufen wird, wodurch der Wärmetransport eine der Schallausbreitung gleiche Erscheinung ist. Er stellt dann weiterhin fest, daß im idealisierten Festkörper die Wellen voneinander völlig unabhängig sind, und schließt daraus auf eine unendlich große Wärmeleitfähigkeit. Im reellen Festkörper ist eine Anharmonizität der Gitterschwingungen vorhanden, was zu einem Frequenzspektrum der Wärmewellen Anlaß gibt und damit zur Möglichkeit gegenseitiger Auslöschung der Wärmewellen. Die Wärmeleitfähigkeit ist in diesen Körpern noch groß,

aber von endlichem Betrag und proportional zu einer mittleren freien Weglänge Λ der Wärmewellen. In amorphen Körpern tritt an den unregelmäßig angeordneten Atomen eine Streuung der Wärmewellen ein – *Debye* vergleicht dies mit der Lichtstreuung in einem trüben Medium –, wodurch die Wärmeleitfähigkeit stark herabgesetzt wird.

Kittel (10) vergleicht die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern, also amorphen Substanzen, mit der von Einkristallen bzw. polykristallinen Körpern und stellt fest, daß die Gläser eine verhältnismäßig kleine, mit zunehmender Temperatur steigende und für verschiedene Gläser nahezu gleichgroße Wärmeleitfähigkeit besitzen. Die kristallinen Körper haben demgegenüber eine mehrfach größere, mit steigender Temperatur abnehmende und sich von Stoff zu Stoff unterscheidende Wärmeleitfähigkeit. [Oberhalb des Erweichungsgebietes geht in amorphen hochpolymeren Substanzen, wie u. a. *Ueberreiter* und Mitarb. (2) feststellen, die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur in eine Abnahme über.] *Kittel* berechnet aus bekannten Stoffwerten der Gläser die mittlere freie Weglänge der Wärmewellen und findet sie von gleicher Größenordnung wie die röntgenographisch ermittelte durchschnittliche Maschenweite des unregelmäßigen, räumlichen Netzes aus Si- und O-Atomen, aus denen das Glas besteht. Es werden einige Möglichkeiten angegeben, diesen engen Zusammenhang zwischen freier Weglänge und den geometrischen Abmessungen der strukturellen Einheiten qualitativ zu erklären.

Holzmüller und *Münx* (5) vergleichen den Wärmetransport mit dem Energieübergang an gekoppelten Oszillatoren. Längs der Molekülketten mit ihren Hauptvalenzbindungen besteht eine starke Kopplung zwischen den oszillierenden Atomen bzw. Molekülsegmenten, zwischen den durch Nebenvalenzkräfte verbundenen Segmenten benachbarter Ketten nur eine schwache. Die Berechnung ergibt, daß die Geschwindigkeit des Energieübergangs über eine Stelle schwacher Kopplung hinweg der betreffenden Kopplungskonstanten proportional ist. Das bedeutet, daß die Wärmeleitung in Hochpolymeren wesentlich davon abhängt, ob die Wärmewellen längs der Molekülketten oder aber von Kette zu Kette wandern müssen, ferner auch davon, ob infolge des Vorhandenseins von Fremdatomen (Beimischungen, Füllstoffe) und Fehlstellen an den betreffenden Stellen noch eine weitergehende Entkopplung eintritt.

Die beobachtete Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bei der Dehnung ist nun auf Grund der soeben erfolgten Ausführungen ohne weiteres verständlich. Die Moleküle des ungedehnten Kautschuks sind völlig ungeordnet. Die Wärmewellen durchlaufen beim Fortschreiten in Richtung des Temperaturgradienten immer nur kurze Stücke eines Moleküls (Hauptvalenzbindungen mit entsprechend starker Kopplung) und müssen dann von einem Molekül zum anderen übergehen (schwache Kopplung). Letzteres überwiegt, und die Wärmeleitfähigkeit ist entsprechend niedrig. Bei der unregelmäßigen Anordnung wird es ferner eine große Anzahl von Stellen geben, an denen – gemäß der *Debye*schen Vorstellung – die Wärmewellen gestreut werden. Derartige Streuzentren sind solche Stellen, wo zwei Ketten oder auch einzelne Abschnitte ein und desselben Knäuels so dicht benachbart sind, daß ein Teil der Energie in Richtungen abwandert, die nicht mit der des allgemeinen Wärmestroms übereinstimmen. Der gegenseitige Abstand dieser Streuzentren ist gering; er wird der Maschenweite des Netzes der Gläser entsprechen und dürfte somit etwa der freien Weglänge der Wärmewellen gleich zu achten sein. Mit zunehmender Dehnung der Proben werden die Abschnitte der Ketten, auf denen die Wärmewellen entlanglaufen, immer größer (vgl. Abb. 6), die Anzahl der Stellen, an denen die Wellen von Kette zu Kette übergehen, wird geringer. Im gleichen Maße verringert sich aber auch die Zahl der Streuzentren. Beides zusammen trägt zur Verbesserung des Energietransportes und somit zu der beobachteten starken Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei. Da bei uns Richtung der Dehnung und des Temperaturgradienten übereinstimmen, ist der Anstieg besonders groß. Wie die Wärmeleitfähigkeit in Richtung senkrecht zur Dehnung beeinflußt wird, ließ sich mit der vorliegenden Versuchsanordnung nicht feststellen.

Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit mit der Dehnung bei den verschiedenen untersuchten Materialien (Abb. 4) läßt im einzelnen noch diese Schlußfolgerungen zu: Starke Vulkanisation (Material 8) verhindert weitgehend die Ausrichtung der Moleküle, die Folge ist ein schwächerer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Dehnung als bei allen übrigen Materialien. Höherer Styrolgehalt (man vergleiche die Kurven 2 mit 3 bzw. 6 mit 7) bewirkt eine geringere Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Dehnung als niedrigerer Styrolanteil. Dies kann

man darauf zurückführen, daß der Übergang von Butadien- zu Styrolkettengliedern für die Wärmewellen entweder eine Stelle schwächerer Kopplung bildet oder als Streuzentrum wirkt. Beides hat zur Folge, daß nach der Dehnung die Wärmewellen in dem Material mit dem höheren Styrolgehalt über verhältnismäßig mehr solche Stellen hinweglaufen müssen als im Material mit wenig Styrol. In der Wärmeleitfähigkeit des ungedehnten Materials macht sich kein Einfluß der Höhe des Styrolgehaltes bemerkbar (alle Proben zeigen hier praktisch die gleiche Wärmeleitzahl), weil die Wärmewellen in diesem Fall ohnedem über viele Stellen schwacher Kopplung hinweglaufen. In analoger Weise ist der auffällig geringe Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Dehnung in der Probe aus Naturkautschuk-Buna-Mischung (Kurve 5) zu erklären, in der offenbar die Butadien-Isopren-Übergänge ähnlich wirksam werden wie die Butadien-Styrol-Übergänge. Die Tatsache, daß die Buna-Proben 2 und 3 einen stärkeren Anstieg zeigen als die in gleicher Weise vulkanisierte Naturkautschukprobe (1), kann auf Grund unserer Vorstellungen so erklärt werden: Die Wärmeleitung in Polybutadienen ist – im ungedehnten Zustand – besser als in Naturkautschuk. Wenn beim Dehnen die Wärmewellen bevorzugt längs der Molekülketten sich bewegen, kann die bessere Wärmeleitung des Butadiens sich auch als förderlich für einen stärkeren Anstieg erweisen. Der Unterschied im Verlauf der Kurven 6 und 7 (linearer Anstieg) gegenüber dem der Kurven 1 bis 5 (exponentieller Anstieg), sowie der Unterschied im Verlauf der Kurven 1 und 4 (beide für Naturkautschuk) läßt sich nicht näher begründen, zumal keine Angaben über das Molekulargewicht, das von Einfluß sein könnte, vorliegen.

Das in Abb. 5 dargestellte Verhalten der Wärmeleitfähigkeit ist die Folge einer Temperung unter Spannung bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur. Vor Beginn der Erwärmung wurde die Probe gedehnt und damit eine hohe Ordnung der Moleküle erzeugt. Unter dem Einfluß der höheren Temperatur nimmt die molekulare Unordnung zu und damit die Wärmeleitfähigkeit ab. Dies vollzieht sich im Laufe einer gewissen Zeit – hier etwa 40 bis 45 Minuten – und übertrifft offenbar noch den Einfluß der mit ansteigender Temperatur zunehmenden Spannung. (Die Länge der Probe wurde ja konstant gehalten.) Bei erneuter Temperatursteigerung setzt der Vorgang von neuem ein. Der bei diesem Versuch sich ergebende Relativwert der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, und zwar der nach hinreichender Wartezeit asymptotisch erreichte, stimmt innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit dem Wert überein, der auch mit dem sonst angewandten Meßverfahren festgestellt wurde (gleiche Bedingungen bezüglich relativer Dehnung und mittlerer Fadentemperatur vorausgesetzt).

Es sei noch erwähnt, daß die hier besprochene Orientierung sich röntgenographisch nicht nachweisen läßt. Bei unseren Wärmeleitungsmessungen sind dagegen die besprochenen Orientierungseffekte auch bei geringer Dehnung und bei höheren Temperaturen nachweisbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abt. Technische Physik beim Physikalischen Institut der Universität Leipzig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *W. Holzmüller* ausgeführt. Ich möchte Herrn Prof. *Holzmüller* auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Hinweise herzlich danken.

Zusammenfassung

Mit einer Meßapparatur, die nach einer Relativmethode die Wärmeleitung in fadenförmigen Kautschukvulkanisaten zu messen gestattet, wird der Einfluß der Dehnung auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Es ergibt sich ein wesentlicher Anstieg der Wärmeleitung mit der Dehnung bei allen untersuchten Materialien. Bei stark vulkanisiertem Kautschuk ist dieser Anstieg am geringsten, bei Polybutadienen ist er höher als bei Naturkautschuk. Auf Grund von bekannten Vorstellungen über die Kinetik der hochpolymeren Moleküle bei Dehnung und über die Ausbreitung von Wärmewellen in Festkörpern werden die Beobachtungsergebnisse gedeutet. Dabei wird festgestellt, daß der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit auf eine zunehmende Ausrichtung von Molekülkettenabschnitten in Dehnungsrichtung – die zugleich Richtung des Wärmestromes ist – und auf eine Abnahme der Zahl der Streuzentren für die Wärmewellen zurückzuführen ist. Auch Unterschiede bezüglich des Betrages des Anstiegs, den die einzelnen Materialien zeigen, können z. T. auf Grund dieser Vorstellungen erklärt werden.

Schrifttum

1) *Ueberreiter, K.* und *H.-J. Orthmann*, Z. Naturforschg. **5a**, 101 (1950).

2) *Ueberreiter, K.* u. *S. Nens*, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).

3) *Ueberreiter, K.* und *E. Otto-Laupenmühlen*, Z. Naturforschg. **8a**, 664 (1953).

4) *Ueberreiter, K.* und *E. Otto-Laupenmühlen*, Kolloid-Z. **133**, 26 (1953).

5) *Holzmüller, W.* und *M. Münx*, Kolloid-Z. **159**, 25 (1958).

6) *Gast, Th., K.-H. Hellwege* und *E. Kohlhepp*, Kolloid-Z. **152**, 24 (1957).

7) *Hellwege, K.-H., W. Knappe* und *V. Semjonow*, Z. angew. Physik **11**, 285 (1959).

8) *Alfrey, T.* jr., Mechanical Behavior of High Polymers (New York 1948).

9) *Debye, P.*, Zustandsgleichung und Quantenphysik mit einem Anhang über Wärmeleitung. In: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität (Leipzig u. Berlin 1914).

10) *Kittel, Ch.*, Phys. Rev. (2) **75**, 972 (1949).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Quasistationäre Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen im Temperaturbereich von —180 °C bis +90 °C

Von K. Eiermann, K.-H. Hellwege und W. Knappe

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. August 1960)

1. Einleitung

Ein Teil der physikalischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe unterliegt im Einfrierbereich und bei Umwandlungspunkten einer besonders ausgeprägten Abhängigkeit von der Temperatur. Deshalb sind Untersuchungen aller physikalischen Größen in weiten Temperaturbereichen aufschlußreich, wenn man Näheres über den physikalischen Charakter dieser Umwandlungen erfahren will. In der vorliegenden Arbeit wird daher über Messungen der Wärmeleitfähigkeit thermoplastischer Kunststoffe im Temperaturbereich von −180 °C bis +90 °C berichtet.

Das Meßverfahren wurde nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: Da Feinheiten in der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit erfaßt werden sollen, müssen die Messungen in möglichst engen, dicht aufeinanderfolgenden Temperaturintervallen vorgenommen werden. Bei den hier vorgelegten Kurven wurde im Mittel etwa alle 3 °C ein Meßwert bestimmt; auf den gesamten Temperaturbereich entfallen also 90 Punkte. Der zeitliche Aufwand würde bei stationären Messungen und dieser Anzahl von Meßpunkten sehr groß werden. Deshalb wurde ein quasistationäres Verfahren verwendet.

Bei stationären Verfahren gilt für alle Stellen des betrachteten Systems und für alle Zeiten

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

(T = Temperatur, t = Zeit)

für quasistationäre Verfahren dagegen ist $\partial T/\partial t$ räumlich und zeitlich konstant und von Null verschieden.

Damit folgt auch:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0 \qquad [1a]$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t\, \partial x_i} = 0 \qquad [1b]$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{grad} T = 0\,. \qquad [1c]$$

Bei den meisten quasistationären Verfahren wird die Wärmeleitfähigkeit λ direkt gemessen (1, 2). Da jedoch bei der Ableitung der Gleichung zur Bestimmung von λ die spezifische Wärme c der Probe als räumlich und zeitlich konstant vorausgesetzt wird, versagen diese Verfahren in den Temperaturbereichen, in denen sich die spezifische Wärme ändert.

In der vorliegenden Arbeit wird das quasistationäre Verfahren nach *Gast* u. a. (3) verwendet, bei dem dieser Nachteil weitgehend behoben ist: Wie in (3) abgeleitet wird, hängt der Temperaturanstieg des Systems von der Größe der spezifischen Wärme der Probe nur wenig ab. Deshalb geht die spezifische Wärme nur als kleine Korrektur bei der Bestimmung von λ ein, so daß dieses Verfahren auch in Temperaturgebieten, in denen sich die spezifische Wärme ändert, zuverlässige Werte liefert (siehe Abschnitt 2.1, 3.1). Das Verfahren versagt jedoch, wenn sich die spezifische Wärme außerordentlich stark ändert, wie z. B. in der Nähe von Umwandlungspunkten erster Ordnung, wo c gegen ∞ geht; siehe auch Abschnitt 3.2. Die Wärmeleitfähigkeit wird immer als Mittelwert gemessen: Es wird dabei über die Temperaturdifferenz ΔT an der Probe gemittelt. Deshalb ist man bestrebt, diese Temperaturdifferenz möglichst klein zu halten. Bei den vorliegenden Messungen betrug sie etwa 2 °C.

2. Das Meßverfahren

2.1 Theoretische Grundlagen

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\frac{\vec{d\dot{Q}}}{dF} = -\lambda \cdot \operatorname{grad} T \qquad [2]$$

$\dot{Q}$ ist der Wärmestrom und $\frac{d\dot{Q}}{dF}$ die Wärmestromdichte.

Die räumliche Änderung der Wärmestromdichte wird durch die Gleichung beschrieben:

$$\operatorname{div}\left(\frac{\overrightarrow{d\dot{Q}}}{dF}\right) = -\varrho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} . \qquad [3a]$$

c ist die spezifische Wärme und ϱ die Dichte. Die Gleichung [3a] ist die in Vektorform geschriebene Definitionsgleichung der spezifischen Wärme. Aus [2] und [3a] wird $\frac{d\dot{Q}}{dF}$ eliminiert; man erhält die „Temperaturleitungsgleichung“:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \Delta T . \qquad [3b]$$

Δ ist der *Laplace*-Operator.

Auf Abb. 1 ist das Meßsystem schematisch dargestellt.

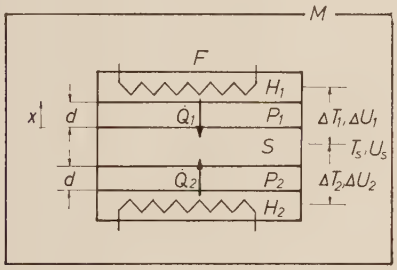


Abb. 1. Meßsystem

In Anlehnung an das Meßsystem nach *Gast* u. a. (3) ist es aus fünf Platten aufgebaut: Es besteht aus den beiden Heizplatten H_1 und H_2, zwei Platten P_1 und P_2 des Probematerials und einer Metallplatte, die als Speicher S bezeichnet wird. Ein adiabatischer Mantel M, der auf gleiche Temperatur mit dem Speicher geregelt wird, schirmt das Meßsystem nach außen ab.

Die Temperaturdifferenzen ΔT_1 und ΔT_2 zwischen den Heizplatten und dem Speicher und die Temperatur T_s des Speichers werden gemessen. Die Wärme fließt von den Heizplatten durch die Proben in den Speicher. Durch P_1 fließt der Wärmestrom $\dot{Q}_1$; durch P_2 fließt $\dot{Q}_2$. Die Gleichung [2] wird unter der Annahme, daß der Temperaturgradient in den Proben räumlich konstant ist, integriert:

$$\dot{Q}_1 = \lambda \cdot \frac{F}{d} \cdot \Delta T_1 \qquad [4a]$$

$$\dot{Q}_2 = \lambda \cdot \frac{F}{d} \cdot \Delta T_2 . \qquad [4b]$$

F ist die Fläche der Proben, d ihre Dicke. Die beiden Proben sollen gleich dick sein. Bei der Aufstellung der Gleichungen [4] wurde vorausgesetzt, daß sich die Temperaturdifferenzen zwischen den Heizplatten und dem Speicher praktisch nicht von den Temperaturdifferenzen an den Proben unterscheiden. Das verlangt einen guten Wärmekontakt zwischen den Platten des Meßsystems, siehe Ziffer 2.2. Der Speicher wird durch die Wärmeströme aufgeheizt; sein zeitlicher Temperaturanstieg ist ein Maß für die Wärmeströme:

$$\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = m_s \cdot c_s \cdot \frac{dT_s}{dt} . \qquad [5]$$

m_s ist die Masse des Speichers, c_s die spezifische Wärme des Speichermaterials. Die Wärmeströme $\dot{Q}_1$ und $\dot{Q}_2$ werden aus den Gleichungen [4a], [4b] und [5] eliminiert und man erhält:

$$\lambda = m_s \cdot c_s \cdot \frac{d}{F} \cdot \frac{\frac{dT_s}{dt}}{\Delta T_1 + \Delta T_2} . \qquad [6]$$

Der Wärmestrom wird also nicht direkt durch eine Leistungsmessung bestimmt wie bei stationären Verfahren, sondern aus dem Temperaturanstieg der Wärmekapazität $k_s = m_s \cdot c_s$.

Die Masse m_s des Speichers ist für alle Messungen, die mit demselben Speicher ausgeführt werden, gleich. Ebenfalls für alle Messungen gleich, jedoch stark temperaturabhängig ist die spezifische Wärme c_s des Speichermaterials. Der Speicher wurde aus Elektrolytkupfer angefertigt, da die spezifische Wärme von Kupfer im gesamten Temperaturbereich aus der Literatur (4, 5) bekannt ist. Außerdem ist die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer so groß, daß man den Temperaturgradienten im Speicher vernachlässigen kann.

Die Dicke d der Probe hängt geringfügig von der Temperatur ab, da sich die Probe bei Abkühlung zusammenzieht. Wenn man diese Längenänderung nicht berücksichtigt und, unabhängig von der Temperatur, für d immer die Dicke der Probe bei $+20°$ C einsetzt, dann ist der dadurch verursachte Fehler um so größer, je weiter die Meßtemperatur von $+20°$ C entfernt ist.

Der Fehler ist deshalb bei —180° C am größten; er beträgt, je nach Probensubstanz, 1 bis 3%. (Um diesen Wert wird die Wärmeleitfähigkeit bei —180° C zu groß gemessen, da d in Gleichung [6] im Zähler steht.) Bei den Meßkurven in der vorliegenden Arbeit wurde die Dickenänderung der Probe bei der Berechnung von λ berücksichtigt. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden der Literatur entnommen, vgl. (8, 9, 13, 14, 20, 22).

In die Gleichung [6] geht als F die Fläche des Speichers ein, wie man aus den Überlegungen in Abschnitt 2.2 schließen kann. Auch F hängt infolge der Wärmeausdehnung des Speichermaterials etwas von der Temperatur ab; jedoch ist die Änderung so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Temperatur T_s des Speichers und die Temperaturdifferenzen ΔT_1 und ΔT_2 werden mit Thermoelementen gemessen. Man erhält die Thermospannungen U_s, ΔU_1 und ΔU_2. Wenn man für die verschiedenen Meßstellen gleiche Thermoelemente verwendet, wird die

Auswertung der Messungen wesentlich vereinfacht: Man braucht die Thermoelemente nicht zu eichen, da der Eichfaktor in Gleichung [6] in Zähler und Nenner zugleich auftritt und infolgedessen bei der Berechnung von λ herausfällt.

Der Quotient

$$\frac{\frac{dT_s}{dt}}{\Delta T_1 + \Delta T_2}$$

in Gleichung [6] wird durch

$$\frac{\frac{dU_s}{dt}}{\Delta U_1 + \Delta U_2}$$

ersetzt.

Da sich die Temperatur des Speichers nur langsam ändert, ist es schwierig, den Differentialquotienten $\frac{dU_s}{dt}$ direkt zu messen. Man bestimmt deshalb besser den Differenzenquotienten $\frac{\Delta U_s}{\Delta t}$, indem man endliche Schritte von ΔU_s und Δt mißt und den Quotienten $\frac{\Delta U_s}{\Delta t}$ rechnerisch bildet. Die Gleichung [6] geht dann in die Gleichung [7] über:

$$\lambda = m_s \cdot c_s \cdot \frac{d}{F} \cdot \frac{\Delta U_s}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\Delta U_1 + \Delta U_2} \cdot \qquad [7]$$

Bei der Ableitung der Gleichung [6] war vorausgesetzt worden, daß der Temperaturgradient in der Probe räumlich konstant ist. Diese Bedingung ist nach Gleichung [2] nur erfüllt, wenn die Wärmeleitfähigkeit λ und der Wärmestrom $\dot{Q}$ räumlich konstant sind. Die Temperatur nimmt in der Probe P_1 in x-Richtung (siehe Abb. 1) zu. Die Wärmeleitfähigkeit ändert sich im allgemeinen mit der Temperatur. Deshalb ist selbst bei homogenem Material λ in x-Richtung nicht konstant. Bei genügend kleinen Temperaturdifferenzen ΔT_1 und ΔT_2 kann jedoch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur vernachlässigt werden. Je stärker sich die Wärmeleitfähigkeit ändert, desto kleiner müssen die Temperaturdifferenzen gewählt werden. Die untere Grenze von ΔT_1 und ΔT_2 ist dadurch gegeben, daß die Thermospannungen nicht wesentlich genauer als auf 0,5 bis 1 μ Volt gemessen werden können. Deshalb wurden die Messungen in der vorliegenden Arbeit mit etwa 2° C Temperaturdifferenz ausgeführt.

Der Speicher und infolgedessen das gesamte Meßsystem werden kontinuierlich aufgeheizt. Die zum Aufheizen der Proben benötigte Wärmemenge wird dem Wärmestrom $\dot{Q}$ entnommen. Deshalb ist der Wärmestrom an der Stelle $x = 0$ kleiner als an der Stelle $x = d$. Je größer die Wärmekapazität der Probe ist, um so mehr unterscheiden sich die Wärmeströme bei $x = 0$ und $x = d$. Macht man die Wärmekapazität durch Wahl sehr dünner Proben genügend klein, dann kann man den Unterschied in den Wärmeströmen an den Stellen $x = 0$ und $x = d$ vernachlässigen. Messungen an sehr dünnen Proben liefern jedoch aus mehreren Gründen keine hohe Meßgenauigkeit. Deshalb muß man die Wärmeleitfähigkeit meist an Proben messen, deren Wärmekapazität nicht vernachlässigt werden kann. Der Einfluß der Wärmekapazität der Probe muß daher bei der Ableitung der Gleichung [7] berücksichtigt werden. Der Wärmestrom und der Temperaturgradient in Gleichung [2] können nicht mehr als räumlich konstant angesetzt werden. Die Ortsabhängigkeit des Temperaturgradienten in den Proben kann in den Temperaturbereichen berechnet werden, in denen sich die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärme nicht stark ändern. In diesem Fall ist der zeitliche Temperaturanstieg in der Probe räumlich konstant (quasistationärer Zustand). Der Temperaturverlauf über x wird aus der Gleichung [3a] oder [3b] bestimmt. Der weitere Gang der Rechnung wird wie bei der Ableitung der Gleichung [7] durchgeführt und man erhält [siehe auch (3)]:

$$\lambda = m_s \cdot c_s \cdot \frac{d}{F} \cdot \frac{\Delta U_s}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\Delta U_1 + \Delta U_2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \frac{m_p \cdot c_p}{m_s \cdot c_s}\right).$$

Die Gleichung [8] unterscheidet sich von Gleichung [7] nur durch den Korrekturfaktor: $\left(1 + \frac{1}{2} \frac{m_p \cdot c_p}{m_s \cdot c_s}\right)$. Dabei ist $m_p \cdot c_p$ die Wärmekapazität der beiden Proben zusammen.

Der Korrekturfaktor wurde bei den vorliegenden Messungen auf die folgende Art ermittelt: Es wurden Proben verschiedener Dicke und damit verschiedener Masse m_p gemessen. Aus Gleichung [8] wurde dann die spezifische Wärme c_p eliminiert. Man kann so den Korrekturfaktor bestimmen, ohne daß man bei der Auswertung c_p explizit kennen muß. Die Dicke der Proben wurde so klein gewählt, daß der Korrekturfaktor nur wenig von eins verschieden war. Es ergeben sich dann Dicken von 1 bis 2 mm.

In den Temperaturgebieten, in denen sich die spezifische Wärme oder die Wärmeleitfähigkeit stark ändern, ist die Gleichung [8] höchstens nur noch näherungsweise gültig. In diesen Bereichen nimmt der Korrekturfaktor die Form einer Reihe an, deren höhere Glieder nicht bekannt sind. $\left(1 + \frac{1}{2} \frac{m_p \cdot c_p}{m_s \cdot c_s} + \ldots + \right)$ Diese unbekannten Korrekturglieder sind

wahrscheinlich um so kleiner, je kleiner die Wärmekapazität der Proben im Verhältnis zur Wärmekapazität des Speichers ist. Bei sehr dünnen Proben und nicht zu starker Änderung der spezifischen Wärme können diese Korrekturglieder vernachlässigt werden, wie Messungen an 0,4 mm starken Hart-PVC-Platten gezeigt haben: Sogar im Einfrierbereich, wo sich die spezifische Wärme ungefähr um den Faktor 1,5 ändert, wurde der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit richtig wiedergegeben (siehe auch Abschnitt 3.1). Ganz allgemein kann folgendes Kriterium aufgestellt werden: Die Gleichung [8] liefert in Gebieten, in denen sich die spezifische Wärme ändert, für λ den richtigen Wert, wenn an verschieden dicken Proben die gleiche Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung [8] bestimmt wird, so daß die höheren Glieder in der Reihe vernachlässigt werden können.

2.2 Wärmekontakt und Schutzring

Die Lötstellen der Thermoelemente, mit denen ΔT_1 und ΔT_2 gemessen werden, befinden sich im Speicher und in den Heizplatten. Deshalb wird der Wärmewiderstand der Kontaktstellen zwischen den Platten zwangsläufig mitgemessen, und man erhält nur dann ein sinnvolles Meßergebnis, wenn diese Kontaktwiderstände gegenüber dem Wärmewiderstand der Proben vernachlässigbar klein sind, oder wenn ihre Größe bekannt ist. Außerdem wird durch schlechten Wärmekontakt die Wärmeströmung in den Proben inhomogen.

Die wesentlichste Schwierigkeit bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen besteht darin, einen einwandfreien Wärmekontakt zwischen den Platten herzustellen. Erschwerend kommt hinzu, daß der Speicher, mit dem die Leistung gemessen wird, gegen Wärmeverluste isoliert werden muß.

Bei Zimmertemperatur – und bei höheren Temperaturen – kann man diese Schwierigkeiten dadurch beheben, daß man ein hochviskoses, flüssiges Kontaktmittel verwendet (z. B. Öl oder Fett) und das Meßsystem durch Hochvakuum isoliert. Dieses Verfahren versagt bei tiefen Temperaturen: Der Ölfilm, der den Kontakt herstellen soll, erstarrt und reißt von den Platten ab. Der Wärmewiderstand der Kontaktstelle ist jetzt nicht mehr vernachlässigbar klein. Er wird oft sogar größer als der Wärmewiderstand der Probe, so daß die Wärmeleitfähigkeit scheinbar stark abnimmt. Man braucht, um einen zuverlässigen Wärmekontakt zu erzielen, einen Stoff, der bei tiefen Temperaturen nicht erstarrt. Deshalb wird als Kontaktmittel ein Gas hoher Wärmeleitfähigkeit, nämlich Helium verwendet. [In Anlehnung an *Eucken* (6)]. Auf die Wärmeisolation durch Vakuum wird verzichtet.

Allerdings ist dann der Wärmewiderstand der Kontaktschicht nicht vernachlässigbar klein, sondern liegt in der Größe von wenigen % des Widerstandes der Probe. Den Einfluß der Kontaktschicht auf das Meßergebnis kann man eliminieren, wenn man zum Vergleich in der Atmosphäre eines anderen Gases mit ebenfalls bekannter Wärmeleitfähigkeit mißt, z. B. in Luft, siehe auch (6). Die Messungen in Helium und Luft werden nacheinander ausgeführt, ohne daß an dem Meßsystem etwas verändert wird. Die Geometrie der Kontaktschicht ist damit bei beiden Messungen gleich[1]).

Deshalb verhalten sich die Wärmewiderstände der Kontaktschichten umgekehrt wie die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Gase. λ_{He} und λ_L sollen die Wärmeleitfähigkeiten von Helium und Luft sein; r_{He} und r_L die Wärmewiderstände der Kontaktschichten in den beiden Atmosphären. Dann gilt:

$$\frac{r_{He}}{r_L} = \frac{\lambda_L}{\lambda_{He}} \,. \qquad [9]$$

In Helium wird ein scheinbarer Wärmewiderstand R_{He} der Probe gemessen, der um den Widerstand r_{He} der Kontaktschichten größer als der wirkliche Wärmewiderstand R der Probe ist[2]). In Luft wird ganz entsprechend R_L gemessen.

$$R_{He} = R + r_{He} \,; \quad R_L = R + r_L \,. \qquad [10]$$

Die Wärmewiderstände der Kontaktschichten können eliminiert werden und man erhält:

$$R = R_{He} \cdot \left(1 + \frac{1 - \dfrac{R_L}{R_{He}}}{\dfrac{\lambda_{He}}{\lambda_L} - 1} \right) . \qquad [11]$$

Wenn man nach Gleichung [8] auswertet, erhält man bei der Messung in Helium eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{He}'. Dieses λ_{He}' ist infolge des Wärmewiderstandes der Kontaktschichten etwas kleiner als die wirkliche Wärmeleitfähigkeit λ der Probe. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{He}' ist mit dem scheinbaren Wärmewiderstand R_{He} durch die Gleichung verknüpft:

$$I_{He} = \frac{1}{\lambda_{He}'} \cdot \frac{d}{F} \,. \qquad [12]$$

Eine entsprechende Gleichung gilt für die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_L' in Luft. Gleichung [11] wird dann umgeschrieben:

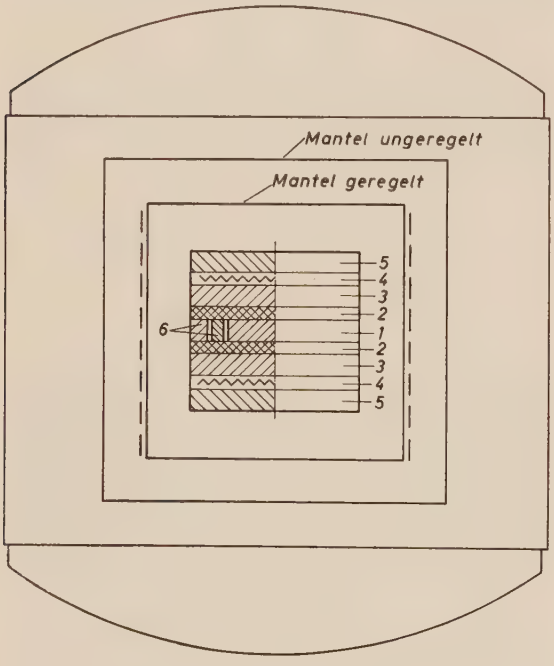
$$\lambda \approx \lambda_{He}' \cdot \left(1 + \frac{\dfrac{\lambda_{He}'}{\lambda_L'} - 1}{\dfrac{\lambda_{He}}{\lambda_L} - 1} \right) . \qquad [13]$$

[1]) Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn in der Kontaktschicht keine irreversiblen Dimensionsänderungen eintreten. Man kann feststellen, ob eine solche Änderung erfolgt ist, wenn man nach einer Messung in Helium und einer darauf folgenden Messung in Luft nochmals in Helium mißt. Stimmen dann die beiden Messungen in Helium überein, so ist die Geometrie der Kontaktschicht erhalten geblieben. Diese Probe wurde bei sämtlichen hier vorgelegten Meßkurven durchgeführt.

[2]) Es wird hier mit dem vereinfachten Bild einer planparallelen Kontaktschicht gerechnet. Wie Messungen von *Eucken* (6) gezeigt haben, ist diese Vereinfachung zulässig, da die Korrektur bei der Berücksichtigung des Wärmewiderstandes der Kontaktschicht ohnehin gering ist.

Der Einfluß der Kontaktschicht kann also rechnerisch eliminiert werden. Hierbei ist das eigentliche Korrekturglied, der Bruch in der Klammer, nur wenige % groß.

Das Meßsystem befindet sich ingesamt, einschließlich des Mantels M, in einer Heliumatmosphäre. Bei einem System nach Abb. 1 fließt so viel Wärme durch das umgebende Gas von den Heizplatten in den Speicher, daß dadurch Meßfehler bis zu 40% verursacht werden. Bei stationären Plattenverfahren (7) wird die Heizplatte dadurch vor diesen störenden Wärmeströmen geschützt, daß man sie mit einem Schutzring umgibt, der auf gleiche Temperatur geregelt wird. Auch die Probe wird mit einem Schutzring umgeben.



1 = Warmespeicher
2 = Proben
3 = Temperaturmeßplatten
4 = Heizplatten
5 = Anpreßplatten
6 = Schutzringe

Abb. 2. Vgl. Text

Man kann dieses Prinzip auf das quasistationäre Meßverfahren übertragen: Es muß der Teil der Apparatur, mit dem die Leistung gemessen wird, isoliert werden. Das kann geschehen, indem man den Speicher mit einem geregelten Schutzring umgibt. Der Einfluß von Regelschwankungen auf die Meßgenauigkeit wurde berechnet. Dabei wurde festgestellt, daß eine Anordnung von mehreren konzentrischen Schutzringen, von denen der äußere geregelt wird, eine wesentlich höhere Meßgenauigkeit erlaubt als nur ein Schutzring. Bei zwei günstig dimensionierten Schutzringen wird der Fehler sogar bei Regelschwankungen in der Größe von ΔT_1 bzw. ΔT_2 vernachlässigbar. In diesem Fall kann man auf die Regelung der Temperatur der Schutzringe überhaupt verzichten, da der äußere Schutzring – falls er ungeregelt ist – höchstens um ΔT_1 (bzw. ΔT_2) wärmer werden kann als der Speicher. Das Meßsystem wurde deshalb mit zwei ungeregelten Schutzringen versehen (siehe Abb. 2).

Diese Überlegungen und Rechnungen wurden durch Messungen bestätigt: Das Meßergebnis ist von der Temperaturdifferenz zwischen dem äußeren Schutzring und dem Speicher unabhängig bis zu Temperaturdifferenzen von mehreren °C.

Wegen der einfacheren Herstellung werden die Proben nicht in Schutzringe unterteilt. Die Schutzringe würden die Isolation nicht verbessern, da die Wärmeleitfähigkeit des Heliums ungefähr so groß wie die der Kunststoffe ist.

2.3 Die technische Ausführung des Meßsystems (Abb. 2)

Die Heizplatten müssen so aufgebaut werden, daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Flächendichte der Heizleistung erzielt wird. Deshalb wurden keine handelsüblichen runden Heizplatten verwendet.

Die Platten wurden aus Silko-Band – der Firma De Bary, Basel – hergestellt. Dieses Band ist gewebt; ein Faden besteht aus Widerstandsdraht. Allerdings kann man aus dem Band nur rechteckige oder quadratische Heizplatten herstellen. Deshalb mußte das gesamte Meßsystem mit quadratischem Querschnitt (80 × 80 mm²) ausgeführt werden. Die Heizplatten bestehen aus je zwei 1 mm dicken Kupferscheiben, zwischen die das Heizband mit Araldit eingeklebt ist.

Damit der Wärmewiderstand der Kontaktstellen möglichst klein ist, wurden die Platten des Meßsystems sorgfältig plan geschliffen, so daß die Unebenheiten der Oberfläche kleiner als $^1/_{100}$ mm sind. Wenn sich die Heizplatten verziehen, wird der Wärmekontakt zu den Proben wesentlich verschlechtert. Man kann verhindern, daß dadurch ein Meßfehler entsteht, indem man zwischen Heizplatte und Probe eine massive Kupferplatte einschiebt. Die Temperaturdifferenz ΔT_1 – bzw. ΔT_2 – wird zwischen dieser Kupferplatte und dem Speicher gemessen. Die Kupferplatte kann sich nicht verziehen, so daß sich der Wärmekontakt zwischen ihr und der Probe nicht verändert. Auch wenn sich die eigentliche Heizplatte verzieht, wird die Temperaturdifferenz ΔT_1 bzw. ΔT_2 richtig gemessen. Die Kupferplatte, die im folgenden als Temperaturmeßplatte bezeichnet wird, ist mit einer Bohrung versehen. Das Thermoelement zur Messung der Temperaturdifferenz ist in ein Kupferröhrchen eingelötet. Dieses Röhrchen wird in die Bohrung in der Temperaturmeßplatte geschoben. Das Röhrchen ist geschlitzt

so daß es federt. Dadurch sitzt es fest in der Bohrung. Auf diese Art wird ein zuverlässiger Wärmekontakt zwischen Thermoelement und Platte hergestellt.

Das Meßsystem wird durch Blattfedern zusammengepreßt. Die Kraft (etwa 15 kp) der Federn wird von zwei Platten übernommen, die für eine gleichmäßige Kraftübertragung sorgen. Die Platten sind auf der Abb. 2 als „Anpreßplatten" bezeichnet.

Die Proben werden geschliffen, so daß ihre Oberfläche auf einige μ eben ist. Jedoch sind auch an Proben geringerer Oberflächengüte zufriedenstellende Meßergebnisse erzielt worden. So wurde z. B. die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylenterephthalat an gefrästen Proben durchgeführt. Im allgemeinen werden Proben von etwa 1 bis 2 mm Dicke gemessen.

Der Wärmespeicher und die Schutzringe bestehen aus Elektrolytkupfer. Der Speicher ist quadratisch; seine Kantenlänge ist 50 mm. Speicher und Schutzringe sind 10 mm dick. Im Speicher sind vier Bohrungen angebracht, in die Kupferröhrchen mit Thermoelementen geschoben werden wie bei den Temperaturmeßplatten.

Ein kreiszylindrischer, adiabatischer Mantel schirmt das Meßsystem nach außen ab. Die Temperatur des Mantels wird geregelt, und zwar so, daß die Stellen, die auf der Zylinderwand dem Speicher gegenüber liegen, die gleiche Temperatur haben wie der Speicher. Die Temperatur der Stirnflächen des Mantels kann von der des Speichers abweichen, ohne daß dadurch ein Fehler verursacht wird, da der Speicher in Richtung der Zylinderachse durch die Heizplatten abgeschirmt ist. Deshalb ist auch nur die Zylinderfläche des Mantels mit einer Heizwicklung versehen.

Der adiabatische Mantel ist von einem zweiten, ungeregelten Metallmantel umgeben, Auf dem ungeregelten Mantel stellt sich während der Messung in grober Näherung überall die gleiche Temperatur ein, so daß die Wärmeableitung vom geregelten Mantel nach außen an allen Stellen etwa gleich ist.

Das Meßsystem befindet sich in einem Behälter, der nach Einbringen der Proben mit einem niedrig schmelzenden Lot – z. B. *Wood*scher Legierung – vakuumdicht zugelötet wird. Der Behälter wird zur Abkühlung in flüssige Luft getaucht. Vor der Messung wird er leergepumpt und mit dem Gas gefüllt, das als Kontaktmittel verwendet werden soll.

2.4 Regel- und Meßkreise

Die Temperaturdifferenz zwischen dem adiabatischen Mantel und dem Speicher wird mit einem Thermoelement gemessen. An das Thermoelement ist ein im Institut entwickelter Gleichspannungsverstärker angeschlossen, der die Thermospannung etwa 10^7-fach verstärkt. Die Nullpunktskonstanz dieses Verstärkers ist über lange Zeit besser als 1 μ Volt. Die verstärkte Spannung steuert den Heizstrom des Mantels. Der Mantel wird auf die gleiche Temperatur wie der Speicher geregelt.

Sämtliche Temperaturmessungen werden mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen ausgeführt. Die Thermospannungen werden mit einem Mehrfachschreiber (Philips PR 3200 A/00) registriert. Die beiden Thermoelemente zwischen den Heizplatten und dem Speicher sind parallel geschaltet. Die resultierende Spannung wird durch einen Gleichspannungsverstärker (Leeds & Northrup Company, Philadelphia, Gerät Nr. 9835) verstärkt und dann durch den Mehrpunktschreiber registriert. Der Gleichspannungsverstärker hat eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,5 μ Volt (bzw. 0,5% in den höheren Meßbereichen).

Die Temperatur des Speichers wird ebenfalls mit einem Thermoelement gemessen. Die Temperatur der Vergleichslötstelle dieses Thermoelements darf sich während des Zeitraumes Δt (siehe Gleichung [8]) höchstens um 0,01° C ändern, sonst wird dadurch ein zusätzlicher Meßfehler bei der Bestimmung von ΔU_S verursacht. Über lange Zeiträume dagegen braucht die Temperatur der Vergleichslötstelle nicht konstant zu sein. Man baut die Vergleichslötstelle des Thermoelements deshalb in einen Metallklotz ein, der – durch ein *Dewar*-Gefäß – gut wärmeisoliert ist. Da die Wärmekapazität des Klotzes sehr groß ist und er sich außerdem nahezu auf Zimmertemperatur befindet, ändert sich seine Temperatur nur sehr wenig mit der Zeit. Die Änderung der Temperatur der Vergleichslötstelle während einer Messung ist daher vernachlässigbar. Der Nullpunkt der Thermospannung U_S liegt also bei der Temperatur $T_{\text{Vergleich}}$ des Metallklotzes. ($T_{\text{Vergleich}}$ wird mit einem Glasthermometer gemessen.) Die Vergleichstemperatur ist von Messung zu Messung etwas verschieden, so daß die Auswertung umständlich wird. Diesen Nachteil kann man durch folgende Schaltung beheben: Mit dem Thermoelement wird eine zweite Spannungsquelle in Reihe geschaltet. Diese Spannung wird – zu Beginn jeder Messung – so eingestellt, daß die Summe der Spannungen gerade so groß ist wie die Spannung des Thermoelements allein, wenn sich seine Vergleichslötstelle auf 0° C befindet. Damit wird der Nullpunkt von U_S auf 0° C verschoben.

Die Spannung U_S wird registriert und der Quotient $\frac{\Delta U_S}{\Delta t}$ graphisch ermittelt. ΔU_S bzw. Δt soll möglichst klein sein, damit der Differentialquotient $\frac{dU_S}{dt}$ gut angenähert wird. Deshalb muß die Schreibbreite für die Thermospannung so stark gedehnt werden, daß die kleinste noch meßbare Spannungsänderung (etwa 0,5 μ Volt) noch gut abgelesen werden kann. Praktisch erreicht man eine so große Schreibbreite dadurch, daß man den Nullpunkt unterdrückt: Mit der Thermospannung U_S wird eine Kompensationsspannung U_K, die in Stufen von 100 μ Volt verändert werden kann, in Reihe geschaltet. Die Kompensationsspannung wird so gewählt, daß die resultierende Spannung kleiner als 100 μ Volt ist. Die resultierende Spannung wird verstärkt und mit dem Mehrfachschreiber registriert. Die Verstärkung wird so eingestellt, daß der vollen Schreibbreite 100 μ Volt entsprechen. U_S ändert sich während der Messung, da T_S ansteigt. Sobald $U_S - U_K$ größer als 100 μ Volt wird und infolgedessen der Meßbereich des Schreibers nicht mehr ausreicht, wird die Kompensationsspannung automatisch um 100 μ Volt geändert, so daß die neue resultierende Spannung wieder kleiner als 100 μ Volt ist. Aus der registrierten Kurve $U_S - U_K$ wird $\frac{\Delta U_s}{\Delta t}$ entnommen. Δt kann sehr einfach bestimmt werden, da der Schreiber die Meßpunkte in genau festliegenden zeitlichen Abständen druckt. $\frac{\Delta U_s}{\Delta t}$ wird alle 100 μ Volt bestimmt, so daß eine Meßkurve im Temperaturbereich von —180° C bis +90° C aus etwa 90 Auswertungspunkten besteht.

Die Messung beginnt bei der tiefsten Temperatur des Meßbereichs, bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Heizplatten werden mit einer zeitlich etwa konstanten Heizleistung betrieben. Das gesamte Meßsystem wird nach und nach aufgeheizt. Der Temperaturbereich von —180 °C bis +90 °C wird – je nach Heizleistung – in 3–8 Stunden durchlaufen. Die Messungen wurden bisher bei +90° C abgebrochen, da die elektrische Isolation bei höheren Temperaturen zerstört wird. Es bestehen jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten, den Meßbereich zu höheren Temperaturen auszudehnen.

2.5 Meßgenauigkeit

Die in dieser Arbeit angegebenen Meßkurven wurden mehrfach reproduziert. Die Reproduzierbarkeit lag bei $\pm$ 1%. Die absolute Meßgenauigkeit wird auf $\pm$ 4% geschätzt. Die Meßwerte wurden durch Vergleich mit anderen Messungen überprüft: Im Bereich von Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen wurden sie mit Werten nach (12) verglichen. Außerdem wurden zur Kontrolle bei der Temperatur der flüssigen Luft stationäre Messungen durchgeführt[3]). In beiden Fällen liegen die Abweichungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

3. Meßergebnisse

Auf der Abb. 3 ist die Wärmeleitfähigkeit mehrerer thermoplastischer Kunststoffe über der Temperatur aufgetragen.

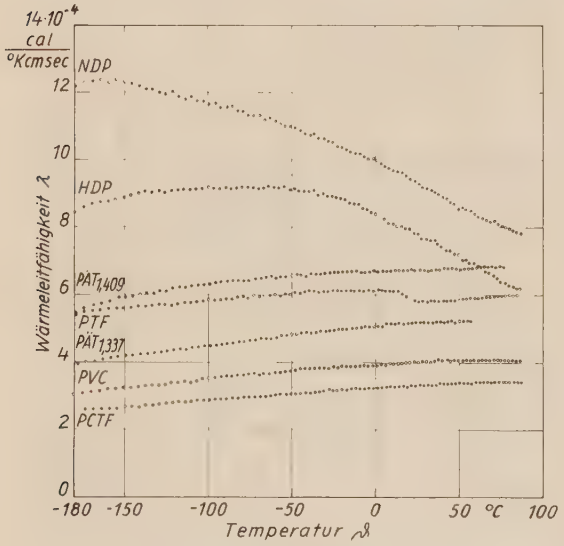


Abb. 3. Wärmeleitfähigkeit von thermoplastischen Kunststoffen

Polymonochlortrifluoräthylen	$\left(\varrho = 2{,}113 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	PCTF
Hart-Polyvinylchlorid		PVC
Polyäthylenterephthalat	$\left(\varrho = 1{,}337 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	$\text{PÄT}_{1{,}337}$
Polytetrafluoräthylen	$\left(\varrho = 2{,}168 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	PTF
Polyäthylenterephthalat	$\left(\varrho = 1{,}409 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	$\text{PÄT}_{1{,}409}$
Polyäthylen (Hochdruck-)	$\left(\varrho = 0{,}922 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	HDP
Polyäthylen (Niederdruck-)	$\left(\varrho = 0{,}950 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	NDP

[3]) Über dieses Verfahren soll später berichtet werden.

3.1 Hart-Polyvinylchlorid (Hart-PVC)

Die PVC-Proben wurden aus Trovidur, einem Halbzeug der Dynamit-Nobel A.-G., hergestellt. Bei der Berücksichtigung der Dickenänderung der Probe durch Abkühlung wurde ein temperaturunabhängiger, linearer Ausdehnungskoeffizient von $6 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1} angenommen [nach (8) und (9)]. Danach ist die Probe bei -180 °C um 1,2% dünner als bei $+20$ °C.

Die Wärmeleitfähigkeit von Hart-PVC steigt im Temperaturbereich von -180 °C bis $+30$ °C mit einem Temperaturkoeffizienten von $1{,}3\,^0/_{00}$ °C^{-1} an. Das Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit von Hart-PVC ist – in diesem Bereich – dem Verhalten von Flüssigkeiten sehr ähnlich. Oberhalb $+30$ °C ist die Wärmeleitfähigkeit konstant. Beim Überschreiten der Einfriertemperatur bei etwa 75 °C ändert sich die Wärmeleitfähigkeit nicht. Da die spezifische Wärme bei der Einfriertemperatur auf etwa das 1,5-fache ansteigt (10, 11), mußte nachgeprüft werden, ob in diesem Fall das quasistationäre Verfahren noch einwandfrei arbeitet. Sowohl mit 2 mm als auch mit 0,4 mm dicken Proben ergaben sich die gleichen Werte für die Wärmeleitfähigkeit. Daraus kann man schließen, daß die höheren Korrekturglieder in Gleichung [8] in diesem Fall vernachlässigbar sind, und daß deshalb das quasistationäre Verfahren im Einfrierbereich von Hart-PVC zuverlässige Werte liefert. Der gefundene Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit stimmt außerdem mit Meßwerten überein, die stationär bestimmt wurden (12).

3.2 Polytetrafluoräthylen und Polymonochlortrifluoräthylen

Abb. 3 zeigt ferner die Wärmeleitfähigkeit von Polytetrafluoräthylen (Teflon) und Polymonochlortrifluoräthylen (Hostaflon). Da beide Hochpolymere verschieden stark kristallin sein können, ist die Dichte der gemessenen Proben als Maß für ihre Kristallinität angegeben. Die Dickenänderung der Proben beim Abkühlen wurde bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt. Bei Polytetrafluoräthylen wurden die von *Kirby* (13) angegebenen Werte zugrunde gelegt; für Polymonochlortrifluoräthylen wurde ein linearer Ausdehnungskoeffizient von $6 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1} in Anlehnung an (14) angenommen.

In der Wärmeleitfähigkeit des Polytetrafluoräthylens tritt bei $+20$ °C eine Stufe auf.

An dieser Stelle sind die Meßpunkte weggelassen, da bei +20 °C die spezifische Wärme sehr groß wird (15) und in diesem Fall das quasistationäre Meßverfahren keine zuverlässigen Werte liefert. – Man nimmt an, daß in den kristallinen Bereichen des Polytetrafluoräthylens bei +20 °C eine Umwandlung erster Ordnung vorliegt (16, 17, 18, 19). Unterhalb +20 °C ist die Elementarzelle des Polytetrafluoräthylens monoklin. Bei 20 °C erfolgt die Umwandlung in eine hexagonale Zelle. Bei 30 °C wird eine weitere Umwandlung, eine Rotationsumwandlung, beobachtet [über den Begriff der Rotationsumwandlung siehe (20)]. Man bezeichnet den oberhalb von 30 °C vorliegenden Kristallaufbau als pseudohexagonal. Die Stufe in der Wärmeleitfähigkeit liegt bei 20 °C. Daraus schließen wir, daß sie dem Modifikationswechsel monoklin–hexagonal zuzuordnen ist. Die Rotationsumwandlung bei 30 °C hat offenbar keinen merklichen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit von Polytetrafluoräthylen und Polymonochlortrifluoräthylen steigt wie bei Hart-PVC mit wachsender Temperatur an. Der Temperaturkoeffizient ist etwa so groß wie bei Hart-PVC. Die Polytetrafluoräthylen- und Polymonochlortrifluoräthylen-Proben waren teilkristallin; PVC dagegen ist amorph. Man findet also keinen grundsätzlichen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser verschieden kristallinen Stoffe. Auf den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Wärmeleitfähigkeit kann man natürlich nur dann eindeutig schließen, wenn man verschieden kristalline Proben der gleichen Substanz untersucht. Deshalb wurden Messungen an Polyäthylenterephthalat durchgeführt.

3.3 Polyäthylenterephthalat

Die Kristallinität von Polyäthylenterephthalat kann durch verschiedene Wärmebehandlung in weiten Grenzen verändert werden. Auf der Abb. 3 ist die Wärmeleitfähigkeit zweier Proben verschiedener Dichte – und damit verschiedener Kristallinität – aufgetragen. Die Proben waren aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt worden. Die Dichten der Proben sind auf der Abb. 3 vermerkt. Zum Vergleich seien folgende Zahlen genannt: Die Dichte des vollständig amorphen Polyäthylenterephthalats wird in der Literatur (20) mit 1,331 g/cm³ angegeben. Die Dichte des kristallinen Materials ist nach Röntgenmessungen (20) 1,47 g/cm³. Die Probe mit der kleineren Dichte (s. Abb. 3) ist also nahezu vollständig amorph. Die Dichte der zweiten Probe liegt etwa in der Mitte zwischen der Dichte des amorphen und des vollständig kristallinen Polyäthylenterephthalats. Die höher kristalline Probe hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine größere Wärmeleitfähigkeit als die fast vollständig amorphe Probe. Der Dichteunterschied beträgt 5,5%; der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit dagegen etwa 30%. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt also mit der Kristallinität zu. Dieses Ergebnis entspricht der Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit bei niedermolekularen Kristallen größer als bei amorphen Stoffen, z. B. unterkühlten Flüssigkeiten (6, 21), ist. Nach *Eucken* (6) zeigen niedermolekulare amorphe Stoffe eine grundsätzlich andere Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit als Kristalle. Bei Polyäthylenterephthalat dagegen wurde bei den verschiedenen kristallinen Proben nahezu der gleiche Kurvenverlauf gefunden (siehe Abb. 3). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt – auch bei der Probe mit der höheren Kristallinität – mit der Temperatur zu wie bei niedermolekularen amorphen Stoffen. Bei der Auswertung der Messungen an Polyäthylenterephthalat wurde die Temperaturabhängigkeit der Dicke der Proben berücksichtigt. In Anlehnung an Literaturwerte (22) wurde für beide Proben ein temperaturunabhängiger, linearer Ausdehnungskoeffizient von $6 \cdot 10^{-5}\ °C^{-1}$ angenommen.

3.4 Polyäthylen

Auf der Abb. 3 ist außerdem die Wärmeleitfähigkeit zweier Polyäthylensorten verschiedener Dichte aufgetragen. Bei dem Polyäthylen mit höherer Dichte handelt es sich um ein Niederdruckpolyäthylen (Hostalen GF); die zweite Probe wurde aus Hochdruckpolyäthylen (Lupolen) hergestellt. Wie bei Polyäthylenterephthalat wurde auch bei Polyäthylen eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Dichte und daher mit der Kristallinität gefunden: Die Wärmeleitfähigkeit des Niederdruckpolyäthylens ist im gesamten Temperaturbereich größer als die des Hochdruckpolyäthylens. Bei 20 °C unterscheiden sich die Dichten um 3%; die Wärmeleitfähigkeiten dagegen um 17%.

Im Gegensatz zu Polyäthylenterephthalat wird die Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen mit wachsender Temperatur kleiner. Bei dem Polyäthylen mit der höheren Dichte nimmt die Wärmeleitfähigkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich von −180 °C

bis +90° C mit wachsender Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient ist im Mittel etwa 2–3‰ °C^{-1}. Bei dem Polyäthylen mit der kleineren Dichte dagegen wurde bei tiefen Temperaturen bis zu −50 °C ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ähnlich wie bei Hart-PVC und Polyäthylenterephthalat gemessen. Bei höheren Temperaturen als −50 °C nimmt λ mit wachsender Temperatur ab. In diesem Zusammenhang ist es interessant, den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen mit dem von Paraffin zu vergleichen. *Eucken* (6) hat die Wärmeleitfähigkeit von Paraffin bei −190 °C, −78 °C und 0 °C gemessen. Diese Meßwerte weisen auf eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wie bei Hochdruckpolyäthylen hin. Bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Dicke der Proben wurde angenommen, daß sich beide Polyäthylenproben beim Abkühlen von +20 °C auf −180 °C linear um 3% zusammenziehen. Diese Annahme stützt sich auf Literaturangaben über das spezifische Volumen (20).

Zusammenfassung

Die Wärmeleitfähigkeit einiger thermoplastischer Kunststoffe wurde im Temperaturbereich von −180 °C bis +90 °C nach einem quasistationären Verfahren gemessen. Eine geringfügige Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Temperatur wurde bei Hart-Polyvinylchlorid, Polytetrafluoräthylen, Polychlortrifluoräthylen und Polyäthylenterephthalat gefunden. Bei Polytetrafluoräthylen wurde bei +20 °C eine Stufe in der Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Die Stufe wird der Umwandlung monoklin–hexagonal im kristallinen Anteil des Polytetrafluoräthylens zugeordnet. Messungen an zwei Polyäthylenterephthalatproben verschiedener Dichte und damit verschiedener Kristallinität ergaben für die Probe mit der höheren Dichte eine größere Wärmeleitfähigkeit als für die Probe geringerer Dichte. In ähnlicher Weise ergibt sich bei dem höher kristallinen Niederdruckpolyäthylen eine größere Wärmeleitfähigkeit als bei dem weniger kristallinen Hochdruckpolyäthylen. Bei Niederdruckpolyäthylen und oberhalb −50 °C auch bei Hochdruckpolyäthylen nimmt die Wärmeleitfähigkeit im Gegensatz zu dem Temperaturverhalten der oben genannten Substanzen mit wachsender Temperatur ab.

Schrifttum

1) *Krischer, O.* und *H. Esdorn*, VDI-Forschungsheft **450**, 28 (1954).
2) *Hellwege, K.-H., W. Knappe* und *V. Semjonow*, Z. angew. Physik **11**, 285 (1959).
3) *Gast, Th., K.-H. Hellwege* und *E. Kohlhepp*, Kolloid-Z. **152**, 24 (1957).
4) *Giauque, W. F.* und *P. F. Meads*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1897 (1941).
5) *Landolt-Börnstein*, Physikal. chem. Tabellen, 5. Aufl. (Berlin 1936).
6) *Eucken, A.*, Ann. Physik **34**, 185 (1911).
7) *Walger, O.*, Arch. techn. Messen **1941**, V 9213–1.
8) Technical Data on Plastics, Februar 1957, S. 119, Manufacturing Chemist's Association, Washington.
9) *Lever, A. E.*, und *J. Rhys*, Plastics **21**, 99 (1956).
10) *Alford, S.* und *M. Dole*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4774 (1955).
11) *Wetzel, W.*, Unveröffentlichte Diplomarbeit, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt (1960).
12) *Knappe, W.*, Z. angew. Physik **12**, 508 (1960).
13) *Kirby, R. K.*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **57**, 91, (1956); Res. Paper 2696.
14) *Hoffman, J. P.*, und *J. J. Weeks*, J. Pol. Sci. **28**, 472 (1958).
15) *Marx, P.* und *M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**. 4771 (1955).
16) *Rigby, H. A.* und *C. W. Bunn*, Nature **164**, 583 (1949).
17) *Bunn, C. W.*, J. Appl. Chem. **1** 266 (1951).
18) *Weir, C. E.*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **50**, 95 (1953).
19) *Kilian, H.-G.*, Dissertation (Aachen 1958).
20) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 448, S. 270, S. 264 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).
21) *Schulz, A. K.*, J. Chim. Phys. **51**, 530 (1954).
22) *Kolb, H. J.* und *E. F. Izard*, J. Appl. Phys. **20**, 564 (1949).

Service de Biophysique – Institut Pasteur – Paris (France)

Variations de viscosité de systèmes en cours de gélification

Par M. Joly

Avec 11 figures en 12 détails

(Reçu p. p. le 8 septembre 1960)

Introduction

Les propriétés mécaniques des gels ont été très étudiées. Par contre, les recherches sur la transformation sol-gel elle-même sont beaucoup moins nombreuses, probablement à cause de la diversité des paramètres qu'il faut contrôler afin d'obtenir des conditions expérimentales suffisamment précises pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Cette transformation, dans le cas de la gélatine, a été suivie principalement par des méthodes optiques: variations du pouvoir rotatoire (1 à 3), de la diffusion de la lumière (4, 5) ou de la biréfringence d'écoulement (6 à 11). En ce qui concerne l'étude rhéologique de ce phénomène, depuis les observations de *Gokun* (12) on ne trouve guère d'investigation un peu complète que dans un travail de *Ostwald* et *Stuart* (13).

Mais, même chez ces derniers auteurs, ce sont les propriétés des solutions à un instant donné plutôt que la variation de ces pro-

priétés au cours du temps qui sont examinées. C'est pourquoi nous avons été conduits à reprendre systématiquement cette étude au cours des dernières années (14, 15).

Le principe de la méthode utilisée est le suivant: une solution de gélatine de concentration, force ionique et p_H donnés étant préparée à 45° C, elle est brusquement «trempée» à la température de l'expérience et soumise à un écoulement laminaire de gradient de vitesse constant dans un viscosimètre de *Couette*. La solution évolue ainsi en écoulement, et on suit au cours du temps

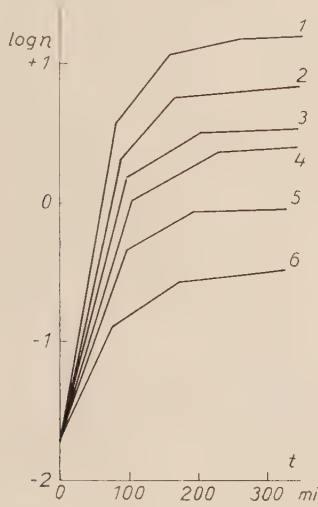


Fig. 1. Influence du gradient de vitesse sur la variation de la viscosité au cours du temps. Gélatine II, dans H_2O, $c = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$; $T = 23°$ C. – 1) $g = 1{,}1$ sec^{-1}; 2) $g = 3$; 3) $g = 5{,}4$; 4) $g = 9{,}1$; 5) $g = 20{,}5$; 6) $g = 105$

les variations de sa viscosité pour la valeur correspondante du gradient de vitesse.

Les paramètres dont dépend la viscosité au cours de la transformation sol-gel d'une solution sont, en plus du temps (durée d'évolution) et de la nature de la gélatine, la concentration, le p_H, la force ionique et la nature des sels dissous, la température et le gradient de vitesse. L'état du système est complètement déterminé par ces paramètres à condition que tous soient maintenus constants pendant toute la durée de l'évolution, la seule variable étant le temps. Par contre, si certains paramètres varient au cours de l'évolution, la viscosité η n'est plus uniquement fonction de la valeur actuelle des paramètres mais de l'histoire du système, c'est-à-dire de toutes les variations des paramètres qui se sont produites depuis l'instant initial de l'évolution, donc depuis l'instant où la solution a été «trempée». Dans ces conditions, on conçoit que si plusieurs paramètres varient simultanément, la reproductibilité des résultats devienne très difficile à obtenir, alors qu'elle est excellente pour l'évolution à paramètres constants.

Nos recherches ont parté principalement sur deux échantillons de gélatine *Rousselot*: l'échantillon I, contenant 1,1% de matière minérale et dont le p_H en solution dans l'eau distillée est 7; l'échantillon II, complètement déminéralisé, dont le p_H en solution dans l'eau distillée est 4,75. Dans ces deux échantillons, il ne reste aucune trace de lipide.

Faits expérimentaux

Dans de précédentes publications (14, 15) nous avons montré qu'une propriété remarquable des solutions de gélatine au cours de la transformation sol-gel est la variation en «ligne brisée» du logarithme de la viscosité en fonction du temps, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Il est à noter que

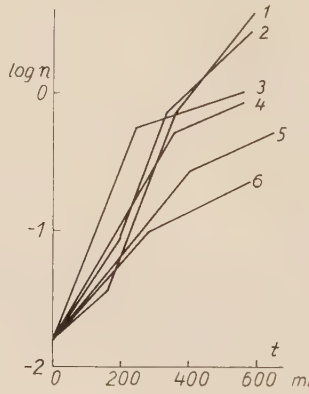


Fig. 2. Influence du gradient de vitesse sur la variation de la viscosité au cours du temps. Gélatine II, dans H_2O, $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$; $T = 23°$ C. – 1) $g = 1{,}1$ sec^{-1}; 2) $g = 3$; 3) $g = 5{,}4$; 4) $g = 9{,}1$; 5) $g = 20{,}5$; 6) $g = 105$

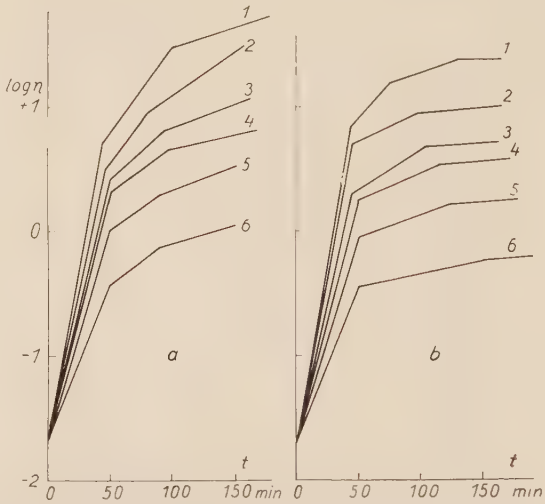


Fig. 3. Influence de la nature de l'échantillon sur la variation de la viscosité au cours du temps. $c = 1{,}28 \cdot 10^2$; $T = 21°$ C. A) Gélatine I, dans H_2O; B) Gélatine II, dans H_2O. – 1) $g = 1{,}1$ sec^{-1}; 2) $g = 3$; 3) $g = 5{,}4$ 4) $g = 9{,}1$; 5) $g = 20{,}5$; 6) $g = 105$

toute cette évolution se produit bien avant la prise en masse, donc avant la gélification proprement dite; c'est pourquoi nous l'avons appelée prégélification. Le caractère discontinu de $\partial \log \eta / \partial t$ nous a permis de définir les phases successives de la prégélification et leur durée (14) ainsi que les vitesses de transformation correspondantes (15). Il convient de signaler que ce type de comportement n'est pas particulier à la gélatine. On en trouve un analogue avec de hauts polymères susceptibles de donner naissance à des gels thermoréversibles, tels, par exemple, certains copolymères de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile (16).

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les courbes d'évolution $\eta(t)$ des solutions sont fonction de nombreux paramètres. Les figures 1 à 6 en donnent des exemples. Pour ce qui est de l'influence du gradient de vitesse g, d'une façon générale, les solutions se répartissent en deux classes, selon les valeurs des autres paramètres. Dans une première classe (fig. 1) viscosité et vitesse de prégélification diminuent lorsque le gradient de vitesse

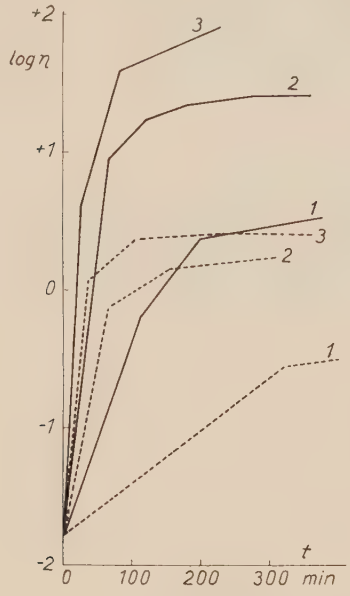


Fig. 4. Influence de la concentration en gélatine sur la variation de la viscosité au cours du temps. Gélatine II, dans H_2O, $T = 22°$ C. ——— $g = 1{,}1$ sec^{-1}; – – – – – – – – $g = 20{,}5$ sec^{-1}. – 1) $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$; 2) $c = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$; 3) $c = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$

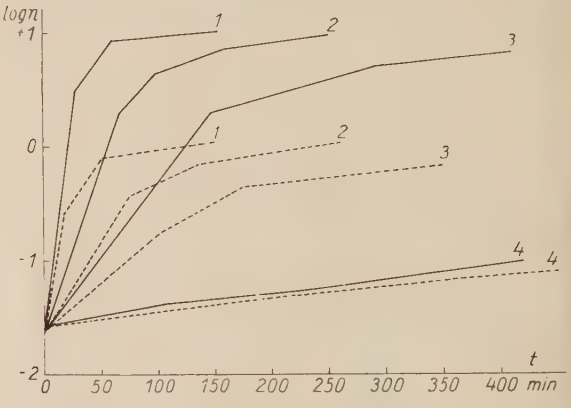


Fig. 6. Influence de la force ionique sur la variation de la viscosité au cours du temps. Gélatine II. $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$; $T = 21°$ C. ——— $g = 7{,}5$ sec^{-1}; – – – – $g = 115$ sec^{-3}; 1) H_2O; 2) NaCl 0,5 M; 3) NaCl M; 4) NaCl 2 M

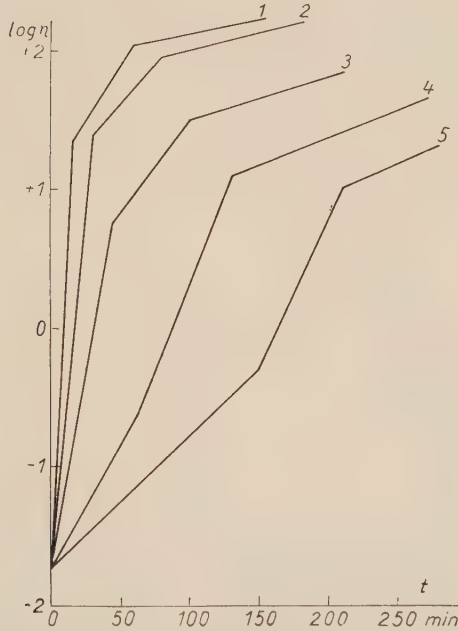


Fig. 5. Influence de la température sur la variation de la viscosité au cours du temps. Gélatine I, dans H_2O; $c = 1{,}27 \cdot 10^{-2}$; $g = 1{,}1$ sec^{-1}. – 1) $T = 19°$ C; 2) $T = 20°$ C; 3) $T = 21°$ C; 4) $T = 22°$ C; 5) $T = 23°$ C

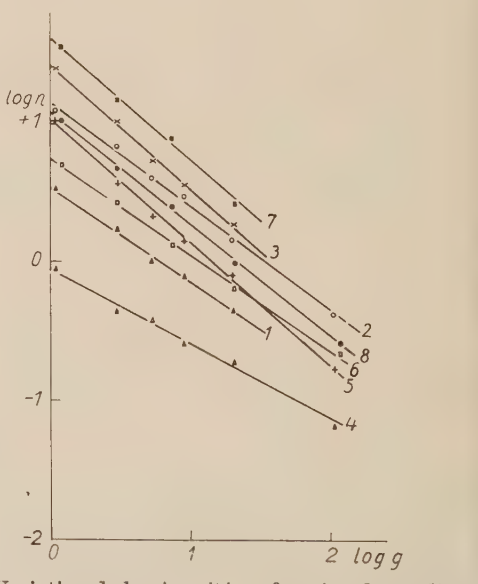


Fig. 7. Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Gélatine I. $c = 1{,}27 \cdot 10^{-2}$; dans H_2O. 1) $T = 21°$C, $x = 1$, $t = 40$ min; 2) $T = 21°$C, $x = 2$, $t = 70$ min; 3) $T = 23°$C, $x = 3$, $t = 300$ min. – Gélatine II. $c = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$, dans H_2O. 4) $T = 22°$C, $x = 1$, $t = 40$ min; 5) $T = 22°$C, $x = 2$, $t = 80$ min. Gélatine II. $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$, dans NaCl 0,5 M. 6) $T = 21°$C, $x = 1$, $t = 60$ min; 7) $T = 22°$C, $x = 3$, $t = 300$ min; 8) $T = 23°$C $x = 2$, $t = 325$ min

augmente. Dans une deuxième classe (fig. 2) viscosité et vitesse de prégélification passent par un maximum pour une valeur déterminée du gradient de vitesse. Il est à signaler que certains systèmes appartiennent à l'une ou l'autre classe selon la phase de prégélification qu'on considère. Ainsi qu'il fallait s'y attendre, à durée d'évolution égale, la viscosité η et la vitesse de prégélification $\partial \log \eta / \partial t$ sont d'autant plus grandes que la concentration en gélatine c est plus élevée (fig. 4) et la température T plus basse (fig. 5). En ce qui concerne la concentration saline, son action est très remarquable (fig. 6). Pour les faibles concentrations salines, les vitesses de prégélification sont nettement plus faibles que dans l'eau distillée, mais, pour une durée t d'évolution suffisante, la viscosité des solutions peut atteindre des valeurs plus grandes qu'en absence de sel, toutes les autres conditions étant les mêmes. Pour les forces ioniques élevées, l'évolution des solutions devient extrêment lente; les viscosités atteintes demeurent relativement très faibles quel que soit le temps d'évolution et, d'ailleurs, la gélification ne peut plus se produire.

Pour se faire une idée plus précise de l'influence du gradient de vitesse sur la prégélification, on peut examiner directement les courbes $\eta(g)$ ou des courbes qui en dérivent, lorsque tous les autres paramètres, y compris le temps, sont maintenus constants. Dans des articles précédents (14, 15), des courbes représentant les variations de η ou de $\log \eta$ en fonction de g ont été publiées. Elles étaient relatives à des solutions dont on laissait l'évolution s'effectuer en absence d'écoulement et qui, au bout d'un certain temps, étaient soumises à un gradient de vitesse qu'on faisait assez rapidement croître et décroître, et pour des valeurs déterminées duquel la viscosité était mesurée à l'aller et au retour. On pouvait ainsi, compte tenu de l'évolution au cours du temps, entre l'aller et le retour, obtenir par interpolation les variations en fonction de g de la viscosité d'une solution donnée ayant évolué au repos et à température constante pendant le temps t.

Dans le présent travail, par contre, $\eta(g)$ représente la valeur au bout du temps t de la viscosité d'une solution qui évolue à température constante tout en étant soumise à un écoulement continu de gradient de vitesse g. Pour des raisons de commodité graphique, on construit les courbes représentant les variations de $\log \eta$ en fonction de $\log g$. Pour que ces courbes aient une signification physique, on choisit des valeurs de $t = Cte$ de façon que tous les points d'une même courbe soient relatifs à des états de la solution correspondant à la même phase de prégélification. L'examen d'un grand nombre de telles courbes montre qu'elles peuvent, en première approximation se ranger en cinq classes. Les fig. 7 à 11 en donnent des exemples. Pour quatre de ces classes, $\log \eta$ est une fonction constamment décroissante de $\log g$. Dans une première classe de courbes (fig. 7) il existe, dans tout le domaine de gradient considéré, une relation linéaire entre $\log \eta$ et $\log g$ qui rapelle la relation de *De Waele-Ostwald* (17) pour les écoulements capillaires (relation linéaire entre le logarithme de la durée d'écoulement d'un volume donné de solution et le logarithme de la perte de charge). Dans une deuxième classe les courbes ne présentent pas de point d'inflexion et ont leur concavité tournée vers le haut (fig. 8). Par contre, les courbes des classes 3 et 4 présentent un point d'inflexion; pour la 3ème classe (fig. 9) la concavité est tournée vers le haut pour les petits gradients de vitesse alors que c'est le contraire pour la 4ème classe (fig. 10). Enfin, pour les courbes réunies dans la 5ème classe (fig. 11), $\log \eta$ passe par un maximum pour une valeur donnée de $\log g$.

L'allure des courbes des classes 3 à 5 suggère que, bien qu'il s'agisse d'une même phase de la prégélification, l'écoulement peut présenter des régimes successifs lorsque le gradient de vitesse varie. On peut d'ailleurs se demander si les diverses classes de courbes observées ne correspondent pas aux différentes parties d'un type unique de courbe qui serait observé si les mesures pouvaient être effectueés dans un domaine de gradient de vitesse suffisamment étendu aussi bien vers les faibles valeurs que vers les valeurs élevées.

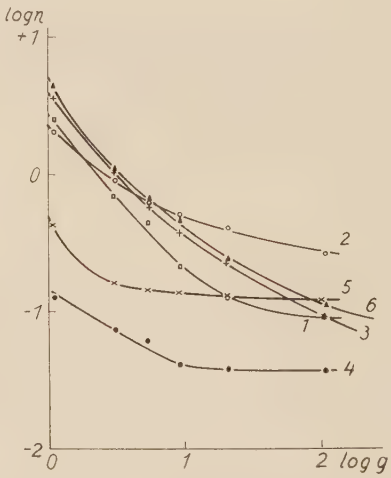


Fig. 8. Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Gélatine I, dans H_2O. 1) $c = 1{,}27 \cdot 10^{-2}$, $T = 20°C$, $x = 1$, $t = 20$ min; 2) $c = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $T = 22°C$, $x = 1$, $t = 30$ min; 3) $c = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $T = 22°C$, $x = 2$, $t = 56$ min. Gélatine II, dans H_2O. 4) $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$, $T = 21°C$, $x = 1$, $t = 60$ min; 5) $c = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $T = 21°C$ $x = 1$, $t = 10$ min; 6) $c = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$; $T = 22°C$, $x = 3$, $t = 200$ min

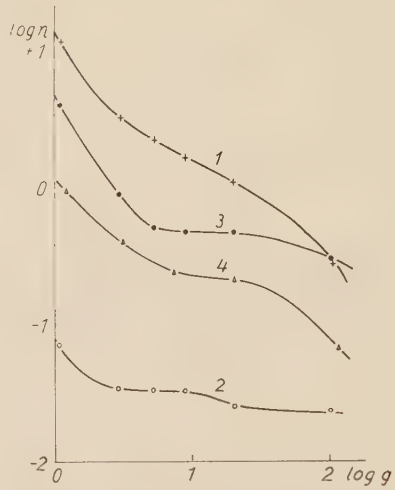


Fig. 9. Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Gélatine I, dans H_2O. 1) $c = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$, $T = 21°C$, $x = 1$, $t = 20$ min. Gélatine II, dans H_2O. 2) $c = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$, $T = 18°C$, $x = 2$, $t = 190$ min; 3) $c = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $T = 23°C$, $x = 2$, $t = 80$ min. Gélatine II, dans NaCl 0,5 M. 4) $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$, $T = 23°C$, $x = 1$, $t = 150$ min

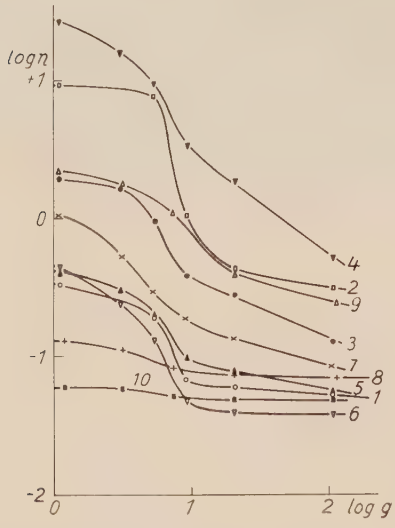


Fig. 10. Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Gélatine I, dans H_2O. 1) $c = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$, $T = 19°C$, $x = 1$, $t = 40$ min; 2) $c = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$, $T = 19°C$, $x = 2$, $t = 110$ min; 3) $c = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $T = 23°C$, $x = 1$, $t = 40$ min; 4) $c = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $T = 23°C$, $x = 2$, $t = 90$ min. Gélatine II, dans H_2O. 5) $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$, $T = 20°C$, $x = 1$, $t = 60$ min; 6) $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$, $T = 22°C$, $x = 1$, $t = 100$ min; 7) $c = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$, $T = 23°C$, $x = 1$, $t = 60$ min. Gélatine II, dans NaCl M. $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$; $T = 22°C$. 8) $x = 1$, $t = 100$ min; 9) $x = 2$, $t = 225$ min. Gélatine II, dans NaCl 2 M. 10) $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$, $T = 21°C$, $x = 2$, $t = 200$ min

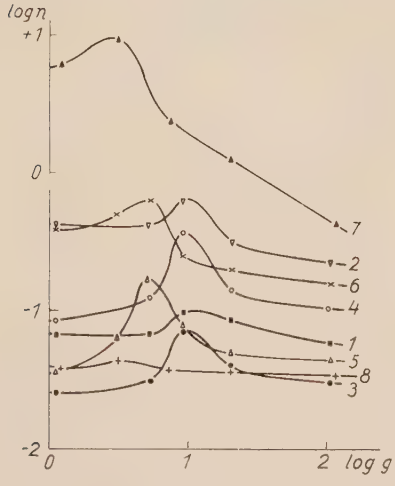


Fig. 11. Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Gélatine I, dans H_2O. $c = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$. 1) $T = 20°C$, $x = 1$, $t = 60$ min; 2) $T = 20°C$, $x = 2$, $t = 124$ min; 3) $T = 22°C$, $x = 1$, $t = 100$ min; 4) $T = 22°C$, $x = 2$, $t = 280$ min. Gélatine II, dans H_2O. 5) $c = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$, $T = 23°C$, $x = 1$, $t = 160$ min; 6) $c = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $T = 22°C$, $x = 1$, $t = 20$ min. Gélatine II, dans NaCl M. 7) $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$, $T = 21°C$, $x = 2$, $t = 170$ min. Gélatine II, dans NaCl 2 M. 8) $c = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$, $T = 21°C$, $x = 1$, $t = 80$ min

Modèle rhéologique et représentation de l'écoulement

Dans ses recherches sur la transformation sol-gel de la gélatine (11) *Bourgoin* a été conduit, pour interpréter les résultats de la biréfringence d'écoulement des solutions à admettre que dans ces systèmes les unités cinétiques sont des éléments de volume contenant un nombre variable de molécules de gélatine et que le principal processus élémentaire de l'écoulement des solutions de gélatine correspond à la rupture de liaisons entre les unités cinétiques voisines. Nous allons voir qu'à partir de ces hypothèses et de leurs conséquences on peut donner une représentation complète du comportement des solutions de gélatine.

Nous désignerons par n^3 le nombre moyen de molécules de gélatine contenues dans une unité cinétique, et nous admettrons, pour simplifier les calculs, qu'en première approximation les molécules de gélatine sont réparties dans la solution selon une structure quasi-cubique, les glissements s'effectuant suivant les plans de densité maximum, puisque ce sont de tels glissements qui font intervenir le plus petit nombre de liaisons entre unités cinétiques. Nous admettrons aussi qu'en première approximation, lors de l'écoulement de gradient de vitesse g, la déformation des unités cinétiques est négligeable, qu'il y a seulement déformation et rupture de liaisons entre les unités cinétiques, que la déformation de ces liaisons suit la loi de *Hooke*, au moins dans un intervalle de déformation suffisamment petit, et que la valeur moyenne de l'énergie de déformation d'une liaison est égale à ag^2. Si w est la valeur moyenne de l'énergie d'une liaison intermoléculaire en absence de cisaillement, lors du cisaillement, l'énergie moyenne de la liaison est $w' = w - a\,g^2$.

Le nombre de molécules de gélatine périphériques d'une unité cinétique est égal au nombre de molécules n^3 de l'unité cinétique si $n \leq 2$; pour $n > 2$, il est égal à $6\,n^2 - 12\,n + 8$. Si c est la concentration en gélatine de masse moléculaire M, le nombre d'unités cinétiques par unité de volume est $cNM^{-1}n^{-3}$, N étant le nombre d'Avogadro, et le nombre de molécules à la périphérie des unités cinétiques dans 1 cm³ est $cNM^{-1}\varphi$ avec $\varphi = 1$ pour $n \leq 2$ et, pour $n > 2$,

$$\varphi = 6\,n^{-1} - 12\,n^{-2} + 8\,n^{-3}\,. \qquad [1]$$

Désignons par λ la probabilité pour qu'une molécule susceptible d'être liée à une voisine

le soit effectivement, et par x le nombre de liaisons par molécule liée. A priori λ et $\varkappa$ sont fonction de w, g, c, t et T, ainsi que de la nature de l'échantillon de gélatine, du p_H et de la force ionique. On admettra qu'en première approximation les énergies d'agitation thermique relatives aux degrés de liberté correspondant aux directions des liaisons intermoléculaires obéissent à une distribution de *Boltzmann* et que, lors de l'écoulement, aucune liaison ne subsiste entre unités cinétiques voisines.

De ces hypothèses on déduit que le nombre de molécules non liées est

$$\frac{c\,N}{M}\left[1-\lambda\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right)\right]$$

et le nombre de celles dont les liaisons sont rompues par l'écoulement

$$\frac{\lambda\,c\,N}{M}\left(e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right),$$

qui pour

$$g \geq \sqrt{\frac{w}{a}}$$

se réduit à

$$\frac{\lambda\,c\,N}{M}\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right).$$

Il en résulte que

$$\varphi = 1-\lambda\left(1-e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}\right), \qquad [2]$$

expression qui se réduit à $\varphi = 1$ pour

$$g \geq \sqrt{\frac{w}{a}}.$$

Si l'on considère un écoulement laminaire, la dissipation d'énergie par seconde et par cm³ correspond d'une part à la viscosité η_l du système formé par le solvant et l'ensemble des molécules de gélatine non liées, et d'autre part à la rupture des liaisons entre les unités cinétiques. D'où pour la viscosité totale η de la solution.

$$\eta = \eta_l + \eta_r \quad \text{avec} \quad \eta_r = \frac{\mathfrak{L}\,\varepsilon}{g^2}$$

où $\mathfrak{L}$ est le nombre de liaisons rompues par l'écoulement par cm³ et par seconde, et ε l'énergie dissipée par la rupture d'une liaison. Si η_s est la viscosité du solvant, on a

$$\eta_l = \eta_s\left\{1+c\left[1-\lambda\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right)\right][\eta]\right\} \qquad [3]$$

où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque de la gélatine dispersée moléculairement, qui peut être considérée comme indépendante de g avec une approximation suffisante dans le domaine de gradient de vitesse utilisé.

Le déficit de liaisons entre unités cinétiques par suite de l'écoulement est, par unité de volume,

$$L = \frac{c\,N}{2\,M}\,x\,\lambda\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right)$$

où

$$L = \frac{c\,N}{2M}\,x\,\lambda\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right)\left[1-\lambda\left(1-e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}\right)\right] \qquad [4]$$

suivant que n est ≤ 2 ou > 2. Le nombre de liaisons rompues par seconde et par cm³ est $\mathfrak{L} = \partial L/\partial t$ d'où, en prenant $\partial x/\partial t = 0$ (sauf en des points singuliers) et en posant $\partial\lambda/\partial t = \lambda'$,

$$\mathfrak{L} = \frac{c\,N}{2M}\,x\,\lambda'\left[1-2\,\lambda\left(1-e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}\right)\right]\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right), \qquad [5]$$

$$\eta_r = \frac{c\,N\,x\,\varepsilon}{2\,M\,g^2}\,\lambda'\left[1-2\,\lambda\left(1-e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}\right)\right]\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right). \qquad [6]$$

En faisant la somme de [3] et [6] et en ordonnant par rapport à λ et λ', il vient pour

$$g < \sqrt{\frac{w}{a}}$$

$$\eta = \eta_s\,(1+c\,[\eta]) - c\,\eta_s\,[\eta]\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right)\lambda + \frac{c\,N\,x\,\varepsilon}{2\,M\,g^2}\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right)\lambda' - \frac{c\,N\,x\,\varepsilon}{M\,g^2}\left(1-e^{-\frac{x(w-a\,g^2)}{k\,T}}\right)\left(1-e^{-\frac{x\,a\,g^2}{k\,T}}\right)\lambda\,\lambda' \qquad [7]$$

et pour

$$g \geq \sqrt{\frac{w}{a}}$$

$$\eta = \eta_s\,(1+c\,[\eta]) - c\,\eta_s\,[\eta]\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right)\lambda + \frac{c\,N\,x\,\varepsilon}{2\,M\,g^2}\left(1-e^{-\frac{x\,w}{k\,T}}\right)\lambda'. \qquad [8]$$

Or, ainsi que nous l'avons vu, l'expérience montre qu'on a, pour chaque phase de la prégélification, $\log\eta = A + Bt$ avec une très bonne approximation. L'allure en lignes brisées des courbes $\log\eta$ en fonction de t conduit à prendre pour λ une expression de la forme

$$\lambda = \sum_i e^{A_i(t-t_i)} \qquad [9]$$

en prenant pour t_i les abscisses t_1, t_2, t_3, ... des points anguleux successifs et en y adjoignant la convention suivante:

$$e^{A_i(t-t_i)} = \begin{cases} 0 \text{ pour } t \leq t_{i-1} \\ 1 \text{ pour } t \geq t_i. \end{cases} \qquad [10]$$

Les valeurs des Λ_i dépendent, a priori, de g, T, w, c ainsi que du p_H et de la force ionique pour une gélatine donnée. L'existence de phases successives de la prégélification suggère une série de processus différents dans les divers intervalles $0 - t_1$, $t_1 - t_2$, $t_2 - t_3$, ... Le plus simple est de supposer que ces divers régimes de la prégélification correspondent aux valeurs successives de x, et que, par suite, le nombre de liaisons par molécule susceptible d'être liée augmente d'une unité lorsqu'on passe d'une phase de la prégélification à la suivante.

Il résulte de ces hypothèses que pour la $x^{\text{ième}}$ phase de la prégélification l'expression [2] prend la forme

$$\varphi = 1 - \sum_{i=1}^{i=x} e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left[1 - e^{-\frac{(w - a g^2) i}{kT}}\right], \quad [11]$$

ce qui permet de déterminer le nombre de molécules de gélatine par unité cinétique à l'aide d'une résolution graphique de [1]. Quant à l'équation [7], en posant

$$\eta_0 = \eta_s (1 + c [\eta]),$$

valeur de la viscosité à l'instant zéro de l'évolution, elle peut s'écrire:

$$\eta = D_x + \frac{c N \varepsilon}{2 M} \sum_{i=1}^{i=x} \frac{i \Lambda_i}{g^2} e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left[1 - 2 e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left(1 - e^{-\frac{(w - a g^2) i}{kT}}\right)\right] \left(1 - e^{-\frac{a g^2 i}{kT}}\right) \quad [14]$$

avec

$$D_x = \eta_0 - c \eta_s [\eta] \sum_{i=1}^{i=x} e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left(1 - e^{-\frac{w i}{kT}}\right).$$

Lorsque $g \to 0$

$$\eta > D_x + \frac{c N \varepsilon a}{2 M k T} \sum_{i=1}^{i=x} i^2 \Lambda_i e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left[1 - 2 e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left(1 - e^{-\frac{w i}{kT}}\right)\right].$$

Pour

$$g \geq \sqrt{\frac{w}{a}},$$

$$\eta = D_x + \frac{c N \varepsilon}{2 M g^2} \sum_{i=1}^{i=x} i \Lambda_i e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left(1 - e^{-\frac{w i}{kT}}\right) \quad [15]$$

et pour $g \to \infty$, $\eta \to D_x$.

Si on maintient g constant et si on désigne par η_{i-1} la valeur de la viscosité à l'instant t_{i-1} qui sépare la $i - 1^{\text{ième}}$ phase de la prégélification de la $i^{\text{ième}}$, [12] peut se mettre, pour $t_{i-1} < t < t_i$, sous la forme

$$\text{Log} \frac{\eta - \eta_{i-1}}{\eta_0} = \Lambda_i (t - t_i) + \text{Log} \left[\alpha_i + \Lambda_i \left(\beta_i + \gamma_i e^{\Lambda_i (t-t_i)}\right)\right] \quad [13]$$

qui, en première approximation, peut se réduire à

$$\text{Log}\, \eta = \Lambda_i t + C_i$$

avec C_i assez peu différent d'une constante. On retrouve donc bien l'allure des courbes expérimentales.

Si on maintient t constant, la variation de η en fonction de g, pour une même phase x de la prégélification, peut s'écrire, pour

$$g < \sqrt{\frac{w}{a}},$$

avec, pour

$$g < \sqrt{\frac{w}{a}},$$

$$\alpha_i = -\frac{c [\eta]}{1 + c [\eta]} \left(1 - e^{-\frac{w i}{kT}}\right),$$

$$\beta_i = \frac{c N \varepsilon i}{2 M g^2} \frac{1 - e^{-\frac{a g^2 i}{kT}}}{\eta_s (1 + c [\eta])},$$

$$\gamma_i = -\frac{c N \varepsilon i}{M g^2} \frac{1 - e^{-\frac{a g^2 i}{kT}}}{\eta_s (1 + c [\eta])} \left(1 - e^{-\frac{(w - a g^2) i}{kT}}\right).$$

Pour

$$g \geq \sqrt{\frac{w}{a}},$$

α_i reste inchangé, β_i devient égal à

$$\frac{c N i \varepsilon}{2 M g^2} \frac{1 - e^{-\frac{w i}{kT}}}{\eta_s (1 + c [\eta])}$$

et γ_i s'annule.

$$\eta = \eta_0 + \frac{c N \varepsilon}{2 M} \sum_{i=1}^{i=x} \frac{i \Lambda_i}{g^2} e^{\Lambda_i (t-t_i)} \left[1 - 2 e^{\Lambda_i (t-t_i)}\right] \left(1 - e^{-\frac{a g^2 i}{kT}}\right) \quad [12]$$

Selon les valeurs de t, c, T, w et x, on retrouve les divers types de courbes expérimentales.

En conclusion, nous constatons que le modèle rhéologique proposé permet, au prix d'un petit nombre d'hypothèses simplificatrices, de rendre compte jusque dans le détail du comportement rhéologique très complexe de solutions en cours de gélification. Inversement, des résultats expérimentaux de l'étude viscosimétrique de la transformation sol-gel de la gélatine, on peut déduire les valeurs des grandeurs physiques w, a, ε et Λ_i, et arriver ainsi à une meilleure connaissance des mécanismes moléculaires de la gélification.

Résumé

L'étude expérimentale de la transformation sol-gel des solutions de gélatine, bien avant la prise en masse, c'est-à-dire au cours de la prégélification, peut être faite de façon précise par viscosimétrie. Si les solutions sont maintenues à température constante T et soumises à un écoulement continu sous gradient de vitesse constant g pendant toute la durée de leur évolution, la courbe représentative de la variation de $\log \eta$ en fonction de la durée d'évolution t est une ligne brisée dont les points anguleux permettent de distinguer les phases successives de la prégélification et dont les pentes des différents segments donnent une mesure des vitesses de prégélification. Les courbes $\log \eta\ (t)$ dépendent de T et de g ainsi que de la concentration c en gélatine, de la nature de l'échantillon, du p_H et de la force ionique μ. Pour une même valeur de t et une même phase de la prégélification, les courbes représentatives de $\log \eta$ en fonction de $\log g$ peuvent se répartir en différentes classes selon les valeurs de c, t, T et μ.

Une représentation mathématique complète du comportement rhéologique au cours de la prégélification peut être obtenue en faisant les hypothèses suivantes: Les unités cinétiques sont des élements de volume contenant un nombre variable de molécules de gélatine. Le principal processus élémentaire de l'écoulement est la rupture de liaisons entre les unités cinétiques. La deformation des liaisons obéit en première approximation à la loi de *Hooke*. La distribution des énergies suivant les directions des liaisons obéit en première approximation à une relation de *Boltzmann*. Le nombre des liaisons intermoléculaires qui se forment par unité de temps est proportionnel au nombre de liaisons déjà formées.

Le calcul, qui peut être complètement explicite, permet d'exprimer tous les résultats expérimentaux à partir d'un très petit nombre de paramètres moléculaires.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Sol-Gel-Transformation von Gelatinelösungen, bevor sie insgesamt erstarren, d. h. einschließlich des Ablaufes der Vorgelatinierung, kann exakt durch viskometrische Messungen übersehen werden. Wenn die Lösungen auf konstanter Temperatur T gehalten werden und einem konstantem Fließen unter dem konstanten Geschwindigkeitsgradienten g während der Dauer ihrer Umwandlung unterworfen werden, stellt die Kurve der Variation von $\ln \eta$ als Funktion der Umdrehungszeit t eine gebrochene Linie dar, deren Knickpunkte es erlauben, die aufeinander folgenden Phasen der Vorgelatinierung festzustellen, und deren Neigung ein Maß für die Geschwindigkeiten der Vorgelatinierung geben. Die Kurven $\log \eta\ (t)$ hängen sowohl von t und g wie von der Konzentration c der Gelatine, der Natur der Probe, vom p_H und der Ionenstärke μ ab. Für denselben Wert von t und dieselbe Phase der Vorgelatinierung lassen sich die Kurven $\log \eta$ als Funktion von $\log g$ in verschiedene Klassen gemäß den Werten c, t, T und μ aufteilen.

Eine vollständige mathematische Darstellung des rheologischen Verhaltens im Verlauf der Vorgelatinierung kann durch folgende Hypothesen erreicht werden:

Die kinetischen Einheiten sind Volumenelemente, die eine veränderliche Anzahl von Gelatinemolekülen enthalten. Der wesentliche elementare Fließprozeß ist der Bruch der Bindungen zwischen den kinetischen Einheiten. Die Deformation der Bindungen gehorcht in erster Näherung dem *Hooke*schen Gesetz. Die Energieverteilung über die Bindungsrichtungen gehorcht in erster Näherung der *Boltzmann*-Beziehung. Die Zahl der intermolekularen Bindungen, die sich in der Zeiteinheit bilden, ist proportional zu den schon ausgebildeten Bindungen.

Die Rechnung, die vollständig durchgeführt werden kann, erlaubt es, alle experimentellen Ergebnisse auf Grund einer sehr kleinen Zahl molekularer Parameter darzustellen.

Bibliographie

1) *Carpenter, D. C., A. C. Dahlberg* et *J. C. Hening* Indust. Eng. Chem. **20**, 397 (1928).
2) *Carpenter, D. C.* et *F. E. Lovelace*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2337 (1935).
3) *Robinson, C.* et *M. J. Bott*, Nature **168**, 325 (1951).
4) *Boedtker, H.* et *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 968 (1954).
5) *Beyer, G. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1050 (1954).
6) *Joly, M.*, Bull. Soc. Chim. Biol. **30**, 398 (1948).
7) *Joly, M.*, Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 105 (1949).
8) *Joly, M.*, Kolloid-Z. **115**, 83 (1949).
9) *Bourgoin, D.* et *M. Joly*, J. Chim. Phys. **49**, 427 (1952).
10) *Bourgoin, D.* et *M. Joly*, Kolloid-Z. **136**, 25 (1954).
11) *Bourgoin, D.* et *M. Joly*, Kolloid-Z. **146**, 121 (1956).
12) *Gokun, F.*, Kolloid-Z. **3**, 84 (1908).
13) *Ostwald, Wo.* et *W. W. Stuart*, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
14) *Bourgoin, D.* et *M. Joly*, dans *G. Stainsby*: Recent Advances in Gelatin and Glue Research, 204 (London 1958).
15) *Bourgoin, D.* et *M. Joly*, Verh. Kolloid-Ges. **18**, 36 (Darmstadt 1958).
16) *Joly, M.* (Résultats non encore publiés).
17) *Ostwald, Wo.*, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die Schrumpfung der Kollagenmembranen. II

Von A. Buzágh und J. Szönyi

Mit 14 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. August 1960)

I. Einleitung

In einer früheren Abhandlung (1) berichteten wir über die Schrumpfung und Peptisation der aus Fischblasenkollagen hergestellten Membranen in Elektrolytlösungen. In der zitierten Arbeit wurde jene, in der biologischen (2) und industriellen (3) Praxis bereits seit langem bekannte Tatsache ausgenützt, daß gewisse Stoffe die Schrumpfungstemperatur des Kollagens herabsetzen.

Ein solcher Stoff ist u. a. das Kaliumjodid (4, 1). Es wurde festgestellt, daß auf Wirkung von KJ auch die künstlich dargestellten Membranen – wie die natürlichen Kollagengebilde – bereits bei Zimmertemperatur schrumpfen. Es hat sich dabei gezeigt, daß bezüglich der Schrumpfungsfähigkeit der

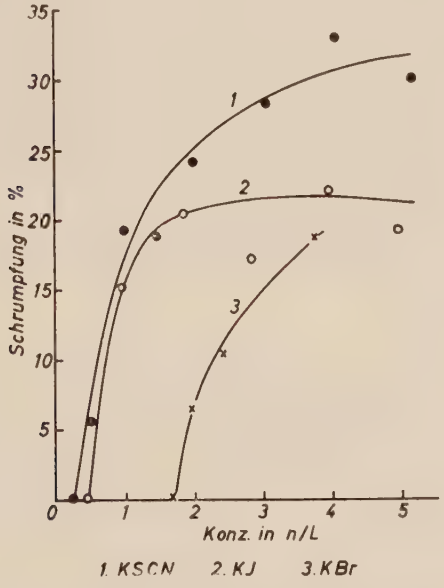


Abb. 1. Die schrumpfende Wirkung von Kaliumsalzen

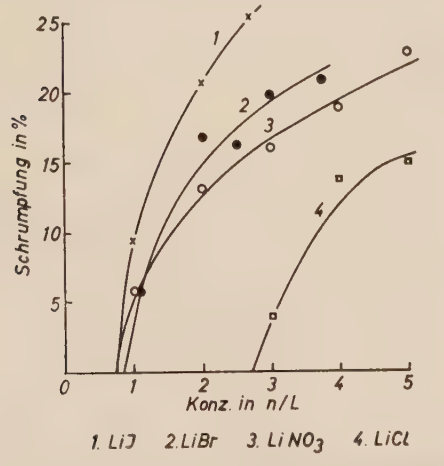


Abb. 3. Die schrumpfende Wirkung von Lithiumsalzen

Membranen auch das Alter der Membranen eine maßgebende Rolle spielt. Um diese Alterungsprozesse näher zu erklären, haben wir die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen ausgeführt. Es hat sich dazu als wünschenswert erwiesen, die Schrumpfung in verschiedenen Elektrolytlösungen ausführlich zu untersuchen.

II. Untersuchungsmethodik

Als Modelle schienen uns auch bei diesen Versuchen die aus Fischblasenkollagen hergestellten Membranen am besten geeignet zu sein. Bei diesen dünnen isotropen Filmen treten nämlich jene experimentellen Schwierigkeiten nicht auf, die bei den natürlichen Häuten oder Sehnenpräparaten infolge ihres anisotropen Aufbaues nicht vermeidbar sind.

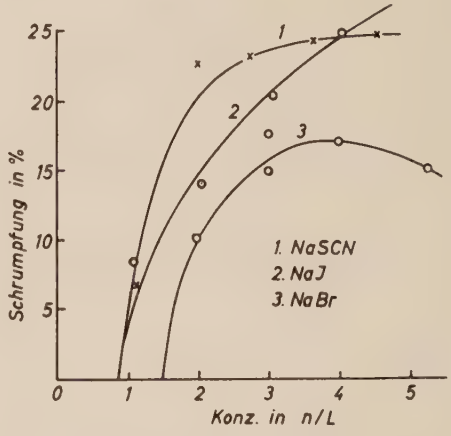


Abb. 2. Die schrumpfende Wirkung von Natriumsalzen

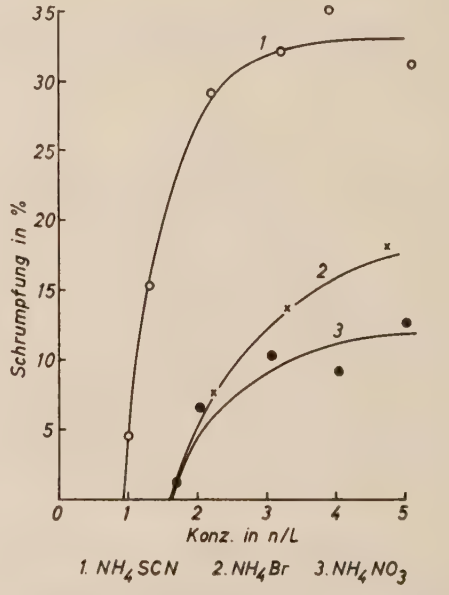


Abb. 4. Die schrumpfende Wirkung von Ammoniumsalzen

Die Membranen wurden auch in diesem Falle durch Ausgießen eines aus Fischblasen durch Peptisation mit $n/5$ Essigsäure erhaltenen Sols auf Plexiglas und Eintrocknenlassen an freier Luft hergestellt. Der Prozeß der Schrumpfung wurde mit der gleichen Methode untersucht, die in unserer über dieses Thema bereits früher publizierten Arbeit beschrieben ist. Wir bestimmten die Verkürzung 5 mm breiter, 40–50 mm länger und ca. 0,02 mm dicker, mit Bleischrot vom gleichen Gewicht (0,03 g) beschwerter Membranen in Glasröhren vor einer Millimeterskala.

Die Schrumpfung wurde in Prozenten der Länge der ursprünglichen Probe, die Konzentration der Chemikalien in *n/L* ausgedrückt.

III. Versuchsergebnisse

1. Die Wirkung der verschiedenen Ionen

Es wurde vor allem die Wirkung der anorganischen Salze vom Gesichtspunkte des *Anioneneinflusses* untersucht. Dementsprechend wurden die Anionen bei gleichen einwertigen Kationen variiert. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind graphisch in den Abb. 7–10 dargestellt.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich erkennen, daß die bei gleicher Konzentration bewirkte Schrumpfung, sowie jene minimale Konzentration, die gerade noch eine Schrumpfung hervorruft, bei den einzelnen Anionen verschieden ist und entsprechend der folgenden Reihe abnimmt:

$$SCN > J > Br; J > Br > NO_3 > Cl; SCN > Br > NO_3.$$

Diese Reihenfolge entspricht der lyotropen Reihe der Anionen. Dies steht in Übereinstimmung mit derjenigen Feststellung von zahlreichen Autoren, daß bezüglich der Wirksamkeit jener Elektrolyte, die die Schrumpfungstemperatur der natürlichen Häute herabsetzen, die Regel der lyotropen Reihe der Anionen gültig ist (2, 3, 5).

Es wurde auch die Wirkung einiger Säuren untersucht; die Ergebnisse sind in Abb. 5 und 6 dargestellt.

Die Gültigkeit der Regel der lyotropen Reihe der Anionen zeigt sich auch in diesem Falle:

$$NO_3 > Cl > SO_4, F \text{ und } HCOOH > CH_3COOH.$$

Die Wirkung der *Kationen* auf das Verhalten der Kollagengele ist weniger bekannt. Wir haben deshalb die Wirkung von Salzen mit gleichen Anionen und variierten Kationen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abb. 1–4 dargestellt.

Die Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Wirkung von einwertigen Kationen und beweisen, daß der Grad der Schrumpfung auch von der Art der Kationen stark beeinflußt wird. Für die einwertigen Kationen ist die Regel der lyotropen Reihe auch in diesem Falle gültig:

$$Li > NH_4 > Na > K, Rb > Cs\,.$$

Es wurde auch die Wirkung der Ca- und Mg-Ionen untersucht. Wie die Abb. 11 zeigt, haben die Ca-Ionen einen größeren Einfluß als die Mg-Ionen.

Es ist beachtenswert, daß die Wirkung der Schwermetallsalze – wie dies die Abb. 12 zeigt – nahezu gleich stark ist.

Unsere Untersuchungsergebnisse sind zwangsläufig mit den von vielen Forschern ausgeführten älteren und neueren Untersuchungen über die Quellung, Adsorption und Peptisation der Eiweißstoffe zu ver-

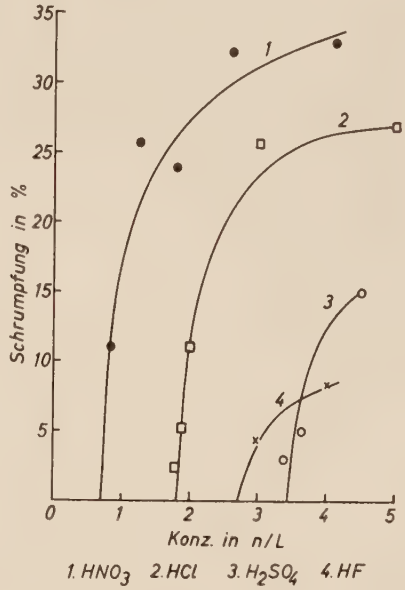


Abb. 5. Die schrumpfende Wirkung anorganischer Säuren

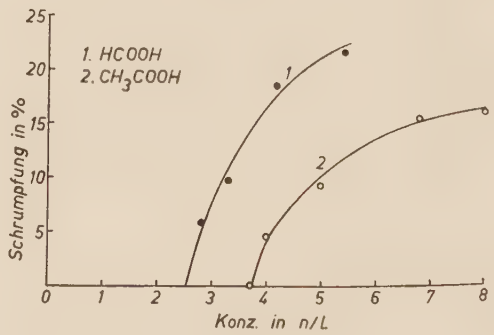


Abb. 6. Die schrumpfende Wirkung organischer Säuren

gleichen. Es wurde von zahlreichen Forschern [*Hofmeister* (6), *Gustavson* (3), *Stiasny* (7), *Kubelka* und *Taussig* (8), *Gustavson* (9), *Kuhn* (10)] gezeigt, daß die verschiedenen Ionen die *Quellung* der Eiweißstoffe entsprechend der lyotropen Reihe beeinflussen. Diese Reihen entsprechen vollkommen denselben, die wir bei der Schrumpfung der Kollagenmembranen festgestellt haben.

Es läßt sich auch mit der *Adsorption* der Elektrolyte eine Parallelität feststellen. Nach

Docking (11) und *Mihailov* (5) sind für die Adsorption der Elektrolyte jedenfalls an Gelatine folgende Reihen gültig:

Kaliumsalze: $CNS > J > Br > NO_3 > Cl$
Lithiumsalze: $J > Br > Cl$
Kationen: $Li > NH_4 > Na > K$
Erdalkalisalze: $Ca > Mg$

Der dritte wichtige Prozeß ist die *Peptisation* des Kollagens. Die meisten der schrumpfend wirkenden Elektrolyte bewirken zugleich auch eine deutliche Peptisation.

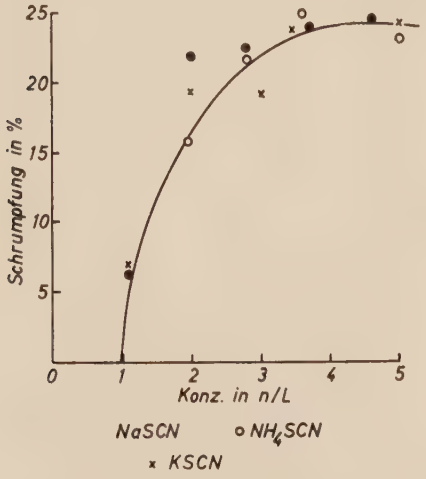


Abb. 7. Die schrumpfende Wirkung von Rhodaniden

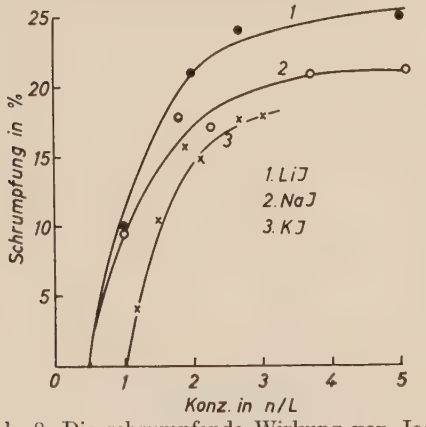


Abb. 8. Die schrumpfende Wirkung von Jodiden

Gustavson (3) hat bezüglich der Peptisation von Lederpulver folgende Kationen- bzw. Anionenreihen festgestellt:

$$Ca > Mg > Na, K \quad \text{bzw.}$$
$$CNS > J > Br > Cl > SO_4 .$$

Auf Grund dieser Tatsachen kann festgestellt werden, daß bei Schrumpfung des Kollagens in Elektrolytlösungen – wie bei seiner Quellung und Peptisation – die Ionenadsorption entscheidend ist. Jene Ionen, die durch Gelatine stark adsorbiert werden, rufen beim Kollagen eine starke Schrumpfung hervor. Die Schrumpfung des Kollagens kann als ein Schmelzprozeß aufgefaßt werden (12, 13). Die zwischen den Kollagenmolekülen wirkenden sekundären Bindungskräfte werden durch die adsorbierten Ionen geschwächt bzw. gesprengt. Infolge der Lockerung der Bindungen rollen sich die Kollagenmoleküle zusammen, und dies bewirkt die auch makroskopisch feststellbare

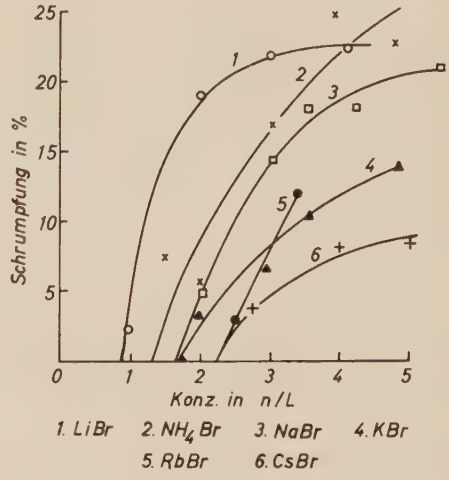


Abb. 9. Die schrumpfende Wirkung von Bromiden

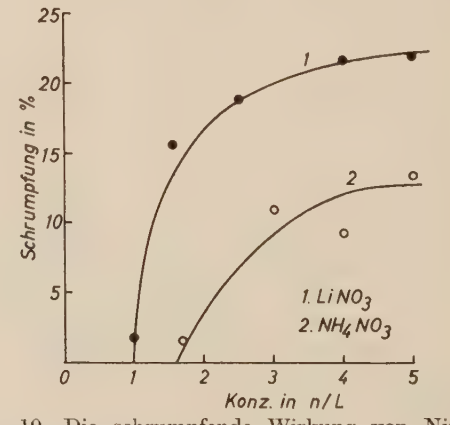


Abb. 10. Die schrumpfende Wirkung von Nitraten

Schrumpfung der Membranen und Fäden. Es ist ja wohl anzunehmen, daß die intermolekularen Bindungskräfte vorzüglich durch die Wasserstoffbrücken (14, 15, 16) vertreten sind. Diese Bindung ist bekanntlich gegenüber der Ionenwirkung sehr empfindlich. Hinsichtlich der Stärke dieser Wirkung ist nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen sowohl bei den Anionen als auch bei den Kationen die Reihenfolge ihrer Adsorptionsfähigkeit an Gelatine gültig.

2. Alterung der Kollagenmembranen

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen die nach der beschriebenen Methode hergestellten Membranen einen Alterungsprozeß, dessen Untersuchung nähere Auskünfte über die Veränderungen der in dem Kollagengel wirkenden Bindungen liefern kann. Wir untersuchten die Alterung der Membranen mit KSCN-, KJ- und KBr-Lösungen. Die

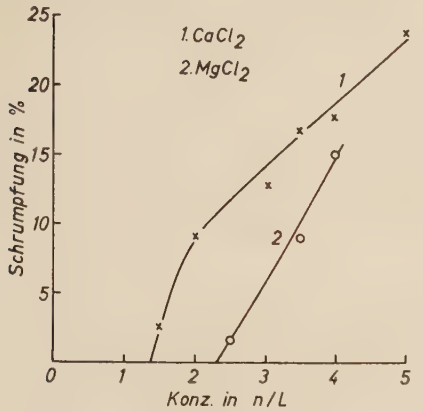


Abb. 11. Die schrumpfende Wirkung zweiwertiger Kationen

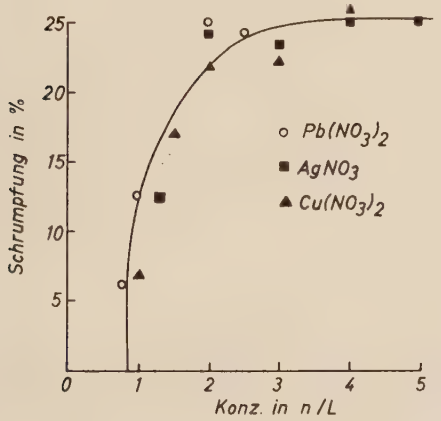


Abb. 12. Die schrumpfende Wirkung von Schwermetallnitraten

Wirkung dieser Verbindungen entspricht bei stark gealterten Membranen der in der Abb. 1 gezeigten Reihenfolge:

$$SCN > J > Br .$$

Eintägige Membranen schrumpfen ohne Belastung in jeder der erwähnten Chemikalien unter Einhaltung der obigen Reihenfolge. Parallel tritt jedoch auch eine weitgehende Peptisation der frischen Folien, und zwar am stärksten in den stark schrumpfend wirkenden Lösungen, d. h. in den KSCN- und KJ-Lösungen, auf. Die starke Peptisationsfähigkeit hat zur Folge, daß die Schrumpfung der frisch hergestellten Membranen in diesen Lösungen unter Belastung nicht gemessen werden kann, weil die Proben sofort zerfallen. Demgegenüber bewirkt die weniger stark peptisierende KBr-Lösung auch unter Belastung eine meßbare Schrumpfung. Unsere diesbezüglichen Feststellungen sind in Tab. 1 veranschaulicht.

Tabelle 1

Schrumpfung eintägiger Membranen unter Belastung

Schrumpfung verursachender Stoff	Verhalten der Membranen
5 n KSCN	reißt und zerfällt
5 n KJ	reißt und zerfällt
5 n KBr	schrumpft ca. 10%ig, reißt dann, zerfällt jedoch nicht

Die Schrumpfung der zwei Wochen hindurch gealterten Membranen unter Belastung ist in Abb. 13 gezeigt.

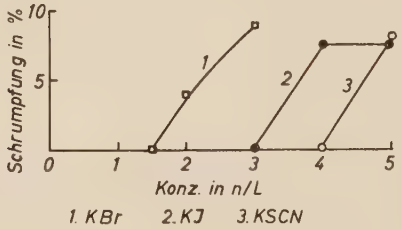


Abb. 13. Schrumpfung von 2 Wochen hindurch gealterten Membranen

Auch bei diesen Membranen dominiert noch die Peptisation. Die stark schrumpfend bzw. peptisierend wirkenden Rhodanid- und Jodidlösungen ziehen die Membranen in hoher Konzentration zwar zusammen, bewirken aber zugleich einen Zerfall der Proben, so daß die effektiven Schrumpfungswerte nicht festgestellt werden können. In KBr-Lösung zerfallen die Membranen nicht, in dieser Lösung kann also die Schrumpfung gemessen werden.

Wir kontrollierten das Verhalten der Membranen mit wöchentlich wiederholten Messungen und stellten fest, daß das Verhalten der stark gealterten Membranen in der sechsten Woche erreicht wird. Die Proben erreichen nach sechs Wochen jene Belastungsfähigkeit, die den stark gealterten Membranen entspricht.

Das Verhalten der frischen Membranen kann also damit erklärt werden, daß jene Bindungskräfte, die den Membranen ihre Reißfestigkeit verleihen, bei diesen Membra-

nen nicht genügend stark sind. Legt man eine eintägige Membran auf die Oberfläche einer schrumpfend wirkenden Lösung, so läßt sich beobachten, daß auch die Oberflächenspannung der Lösung genügt, um die Membran zu völligem Zerfall zu bringen. Mit Zunahme des Alters der Membran werden diese Bindungskräfte später immer stärker und damit nimmt auch die Peptisationsfähigkeit der Membran ab, bis die Kräfte schließlich so stark werden, daß die Schrumpfung auch bei Belastung meßbar wird.

Obige Schlußfolgerungen werden auch durch die bei *thermischer Behandlung* beobachteten Veränderungen bestätigt. Bekanntlich wird natürliches Kollagen bei höherer Temperatur denaturiert. Es handelt sich nun um die Frage, wie sich die thermischen Einwirkungen in den Eigenschaften der Kollagenmembranen äußern. Es wurden deshalb die Kollagenlösungen, aus denen die Membranen dargestellt wurden, vor dem Ausgießen 5 Stunden lang bei 30°, 40°, 50°, 60° und 70° C stehen gelassen. Die Schrumpfung der Membranen wurde in KSCN-, KJ- und KBr-Lösungen untersucht. Aus den Versuchsergebnissen hat sich folgendes gezeigt:

1. Die Membranen, die aus zwischen 30° und 50° C behandelten Solen dargestellt wurden, zeigen eine Schrumpfung nur ohne Belastung. Sie vertragen ohne Reißen keine nennenswerte Belastung.

2. Die aus den bis 70° C aufgewärmten Solen dargestellten Membranen zeigen in den erwähnten Elektrolytlösungen keine Schrumpfung, sondern eine sofortige Auflösung, eine Peptisation. Dies beweist, daß in diesen Solen eine bedeutsame Gelatinisierung aufgetreten ist. Es wurde auch der Einfluß der thermischen Behandlung auf die zeitliche Änderung der Schrumpfungsfähigkeit der Membranen untersucht. Das Verhalten der Membranen wurde wöchentlich kontrolliert, und es hat sich gezeigt, daß die Belastungsfähigkeit mit der Zeit auch der aus bei 60–70° C behandelten Lösungen dargestellten Membranen zunimmt. Die Stärke der intermolekularen („intermizellaren") Kräfte nimmt somit auch bei diesen, gewissermaßen abgebauten Kollagengelen mit der Zeit zu.

Inwiefern die Alterung der aus bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelten Kollagenlösungen erhaltenen Membranen einen Einfluß hat, zeigt die Abb. 14, die sich auf zwei Wochen hindurch gealterte Membranen bezieht. Vergleicht man diese Diagramme mit den auf Abb. 13 gezeigten Kurven – d. h. mit dem Verhalten der thermisch nicht behandelten Membranen – so ist ersichtlich, daß die Peptisationsfähigkeit mit der Temperatur der Vorbehandlung zunimmt, und zwar in Rhodanid bereits nach Behandlung bei 30° C die Peptisationsfähigkeit so stark ist,

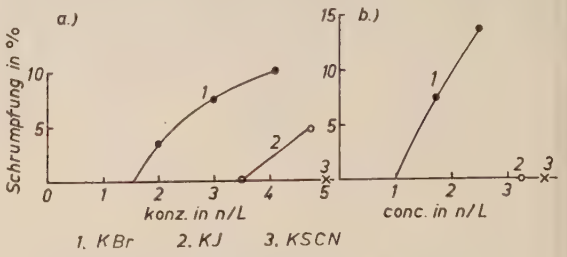


Abb. 14. Verhalten der Membranen, die aus bei a) 30°, b) 40° und 50° behandelten Solen hergestellt wurden

daß unter Belastung keine Schrumpfung mehr beobachtet werden kann. Es zeigen diese Membranen nur ohne Belastung eine Schrumpfung. Es läßt sich ferner feststellen, daß die Geschwindigkeit des Alterungsprozesses bei den thermisch vorbehandelten Membranen geringer ist als bei den thermisch nicht behandelten Proben.

Kurz zusammenfassend läßt sich aus den angeführten Versuchsergebnissen feststellen, daß man auf Grund der Messung der Schrumpfungsfähigkeit der Kollagenmembranen bzw. Kollagenfäden in Elektrolytlösungen wertvolle Angaben bezüglich der in den Kollagengelen herrschenden Bindungskräfte und ihrer Änderung erhalten kann.

Zusammenfassung

1. Es wird die Schrumpfung der aus Fischblasenkollagen dargestellten Kollagenlösungen in verschiedenen Elektrolytlösungen gemessen. Es wird festgestellt, daß hierbei die Regel der lyotropen Reihen der Kationen und Anionen, und zwar

$$SCN > J > Br;\ J > Br > NO_3 > Cl;\ SCN > Br > NO_3$$

bzw.

$$Li > NH_4 > Na > K,\ Rb > Cs$$

(im Falle einwertiger Ionen) gültig ist. Die schrumpfende Wirkung zweiwertiger Kationen, sowie der Säuren entspricht den Reihenfolgen:

$$Ca > Mg;\ HNO_3 > HCl > H_2SO_4,\ HF$$

bzw.

$$HCOOH > CH_3COOH\,.$$

2. Es wird auf Grund der Untersuchungen der zeitlichen Veränderung der Schrumpfungsfähigkeit die Alterung der Kollagenmembranen untersucht. Aus diesen Messungen ergibt sich, daß bei der Alterung der Kollagengele ein wesentlicher Vorgang die Zunahme der Stärke der intermolekularen („intermizellaren") Kräfte ist. Während sich die frisch dargestellten Mem-

branen in den untersuchten Elektrolytlösungen leicht peptisieren lassen, zeigen die stark gealterten Membranen auch unter Belastung nur eine Schrumpfung, aber keinen Zerfall.

3. Es wird die Schrumpfungsfähigkeit der Kollagenmembranen untersucht, die aus vorher bei verschiedenen Temperaturen (30°, 40°, 50°, 60° und 70° C) gehaltenen Kollagenlösungen hergestellt wurden. Es ließ sich feststellen, daß die thermische Vorbehandlung einen wesentlichen Einfluß auf die Schrumpfungsfähigkeit hat. Oberhalb von 50° C und insbesondere bei 70° C zeigt sich eine so große Änderung, die offensichtlich auf eine starke Gelatinisierung zurückzuführen ist.

Schrifttum

1) *Buzágh, A., J. Szónyi* und *A. Szécsi*, Kolloid-Z. **151**, 12 (1957).
2) *Katz, J. R.* und *A. Weidinger*, Biochem. Z. **259**, 191 (1933).
3) *Gustavson, K. H.*, The Chemistry and Reactivity of Collagen (1956).
4) *Banga, J., J. Baló* und *D. Szabó*, Nature **174**, 788 (1954).
5) *Mihailov, A. N.*, Fiziko-chimicseszkije osnovi Technologijn kozsi.
6) *Hofmeister, F.*, Arch. f. exper. Path. u. Pharmakol. **27**, 890, 345; Ber. **5**, 276 (1904).
7) *Stiasny, E.* und *W. Ackermann*, Kolloid-Beih. **17**, 218 (1922).
8) *Kubelka, V.* und *I. Taussig*, Kolloid-Beih. **22**, 150 (1926).
9) *Gustavson, K. H.*, Biochem. Z. **311**, 347 (1942).
10) *Kuhn, A.*, Kolloid-Beih. **14**, 147 (1921).
11) *Docking, H. R.*, Physic. Chem. **43**, 513 (1939).
12) *Garrett, R. E.*, Nature **177**, 176 (1956).
13) *Oth, F. M.*, Kolloid-Z. **162**, 124 (1959).
14) *Weir, C. E.* und *J. J. Carter*, Research Nat. Bur Standards **44**, 599 (1950).
15) *Ramachandran, G. N.* and *G. Kartha*, Nature **174**, 853, 1142 (1954).
16) *Boedtker, A.* and *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4267 (1956).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Conductometric Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide

Part I: Changes in Conductance of Thorium Chloride Solution by the Progressive Addition of Sodium Hydroxide

By Rameshwar Prasad and Arun K. Dey

With 2 figures

(Received May 23, 1960)

In previous publications (1) an analytical study of the precipitation of thorium hydroxide from thorium chloride solution has been described.

Conductometric studies on the precipitation of metal hydroxides have been done by *Berton* (2), *Heubel* (3), *Arden* (4), and others.

A large amount of work has already been published from these laboratories on the conductometric studies of the precipitation of hydroxides from heavy metal salts. *Dey* and *Ghosh* (5) and *Gupta* and *Ghosh* (6) investigated changes in electrical conductance of heavy metal salt solution with the progressive addition of sodium hydroxide. *Kulshrestha* (7) studied the precipitation of tin hydroxide from the salt solution. *Varshney* and *Dey* (8) studied the precipitation of zinc hydroxide from the salt solution with the stepwise addition of the alkali.

The present paper describes our work on the conductometric studies on the precipitation of thorium hydroxide.

Experimental

Leeds and Northrup *Kohlrausch* slide wire with an audio frequency oscillator was employed for the conductance measurements. The resistance box was for A. C. measurements and was also of the same manufacture. The cell employed was of dip type with a cell constant of 0.1432. The solutions were kept in an electrically operated thermostat maintaining a constant temperature of $\pm$ 0.1° C. All the experiments were performed at 27° C.

A solution of thorium chloride was prepared in carbon dioxide free water and thorium was estimated gravimetrically with oxalic acid, and chlorine ion was also estimated gravimetrically as silver chloride and the ratio of thorium chloride was 1:4. A standard solution of sodium hydroxide was prepared using BDH Analar reagent and standardised against acid using methyl red indicator.

In several 50 ml. volumetric flasks, a known volume of standard thorium chloride solution was pipetted and to it varying amounts of sodium hydroxide solutions were added and the total volumes of the mixtures were raised to 50 ml. by the addition of carbon dioxide free water. The conductance of each was then measured after 5 min.

In an other set of experiments, the reverse of the previous set was done i. e. to a constant volume of standard sodium hydroxide solution, varying amounts of thorium chloride solutions were added and the conductance measured as in the first set.

Results

a) Conductometric Studies of Precipitation in Thorium Chloride by Sodium Hydroxide.

The experimental results are plotted graphically in fig. 1 wherein the variation of the electrical conductance with the ratio $Th^{4+}:OH^-$ is shown for the four different concentrations of thorium chloride taken.

It may be seen that with progressive addition of sodium hydroxide, the electrical conductance diminishes in all the cases and again begins to increase after the precipitation has occured. A close examination

of curve *A* where the concentration of thorium chloride is highest, is interesting. It may be noted that the fall in conductance is not regular and the curve follows a slightly zig-zag course, till it reaches the precipitation point. The minimum of the curve is at 3.3 after which there is a steady rise in the course of the curve with progressive addition of sodium hydroxide. In curve *B* the initial fall in conductance is slow and this becomes

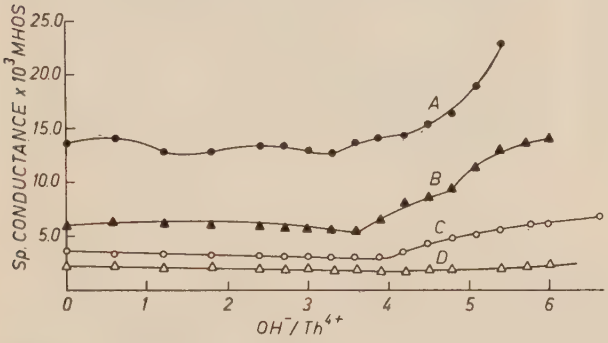


Fig. 1. Conductometric studies on precipitation. Conc. of $ThCl_4$. *A* 0.05 M; *B* 0.02 M; *C* 0.01 M; *D* 0.005 M

more prominent in curves *C* and *D*, where the solutions are further dilute, also the minimum point shifts more towards the ratio 1:4 as the dilution of the solution is increased.

b) Conductometric Studies of Precipitation in Thorium Chloride by Sodium Hydroxide.

The results of the reverse titration are represented in fig. 2. Here thorium chloride has been added to a constant volume of sodium hydroxide. In curve *A* the observations are similar as in fig. 1, i. e., in curve *A* with increase in thorium and hydroxyl ions ratio the curve shows a fall to 3.6 equivalents and then registers a rise with increase in the ratio. With more dilute solutions (curve *B*) the minimum is at 3.8 equivalents and both the slopes of the curve before and after the minimum point are not steep.

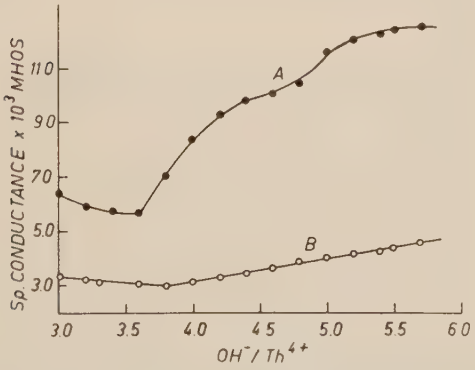


Fig. 2. Conductometric studies on precipitation. Conc. of NaOH. *A* 0.04 M; *B* 0.08 M

Conclusion

From the results presented in this paper, we may conclude as follows:

(1) The electrical conductance of the mixtures with progressive addition of sodium hydroxide decreases till the curve reaches a minimum indicating the precipitation of the hydroxide. When the precipitation is complete, further addition of alkali increases the conductance of the mixtures as shown by a rise in the curve after a minimum point.

(2) The minimum point shifts towards the ratio $Th^{4+}:OH^{-}::1:4$ as the solutions taken are more dilute.

(3) In the case of reverse titration i. e. when thorium chloride solution is added to a constant quantity of sodium hydroxide solution, the results are similar to those of direct titrations.

The reaction between thorium chloride and sodium hydroxide may be described in the simplest form by the following equation:

$$ThCl_4 + 4\ NaOH \rightleftharpoons Th(OH)_4 + 4\ NaCl\,.$$

The addition of sodium hydroxide to thorium chloride solution will result in a diminution of the electrical conductance, due to the precipitation of a part of thorium as insoluble hydroxide and a decrease in the total number of conducting ions. In all the curves there are no well defined breaks in the curve before reaching the minima points. This suggests that the mechanism of precipitation does not involve the formation of intermediate basic compounds which would have, if formed, be indicated by a change in the course of the curves.

It should be mentioned that the precipitation is accompanied by adsorption of various ions from the systems as has been reported earlier (loc. cit.). Hence the minima points of the curve do not correspond to the theoretical equivalent ratio of 1:4 and the minima always lie at a ratio below 1:4. This ratio approaches 1:4 as the solutions employed are more dilute. This observation is in agreement with our previous results, where it has been noted that in dilute solutions the adsorption of anions leading to precipitation is less than in the concentrated ones.

After the minimum point when the precipitation is complete, the curve shows a

rise due to the conductance of the excess of sodium hydroxide added. The rise as expected is less steep when a dilute solution is employed.

Acknowledgement

The authors are indebted to Prof. *S. Ghosh* and to the late Dr. *S. P. Mitra* for their kind interest and for encouragement. They are also thankful to the Council of Scientific and Industrial Research, India, for supporting the work and for the award of an assistantship to one of them (R. P.).

Abstract

The present paper deals with the study of the changes in conductance of thorium chloride with progressive addition of sodium hydroxide solution. It has been observed that the conductance of the mixture decreases and reaches a minimum and then finally rises. For concentrated solutions, the minimum point is much less than at the ratio $Th^{4+}:OH^-::1:4$. As the solutions used are diluted, the minimum point shifts towards the theoretical equivalent amount. Similar results are also observed in reverse titrations. In this paper it has been supported that the precipitation is accompanied by the adsorption of various ions from the system, which in its turn completes the precipitation much before the theoretical equivalent of alkali as shown by the minima points of the curves.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Änderung der Leitfähigkeit von Thoriumchlorid bei Zusatz von Natriumhydroxydlösung. Die Leitfähigkeit an Lösungen nimmt ab und erreicht ein Minimum, um anschließend wieder zu steigen. Für konzentrierte Lösungen liegt das Minimum niedriger, als es dem Verhältnis $Th^{4+}:OH^- = 1:4$ entspricht. Für verdünnte Lösungen nähert sich das Minimum dem theoretischen Äquivalentbetrag. Gleiche Resultate ergeben sich für Zusatz von Thorium zu NaOH. Auch diese Arbeit zeigt, daß die Fällung von Adsorption verschiedener Ionen im System begleitet ist, die die Fällung abweichend vom theoretischen Äquivalentwert schon vollständig ableiten lassen.

References

1) *Prasad, R.*, and *A. K. Dey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **28 A**, 350 (1959); J. Ind. Chem. Soc. **37** (1960).
2) *Berton, A.*, C. R. Acad. Sci. (Paris) **220**, 693 (1945).
3) *Heubel, A.*, Ann. Chem. **4**, 869 (1949).
4) *Arden, T. V.*, J. Chem. Soc. **1951**, 350.
5) *Dey, A. K.* and *S. Ghosh*, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 66 (1950).
6) *Gupta, S. R.* and *S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **204**, 6 (1955).
7) *Kulshrestha, N. K.*, *A. K. Dey* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **141**, 106 (1955).
8) *Varshney, K. C.* and *A. K. Dey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **26 A**, 256 (1957).

From the Department of Chemistry, St. John's College, Agra (India)

Effect of Rate of Shear and Homogenization on Vicsosity of Solid Stabilized Emulsions

By R. K. Kadian and S. N. Srivastava

With 4 figures

(Received September 17, 1960)

Introduction

Richardson (1) worked on O/W and W/O type of emulsions and found that the viscosity decreases with the increase in rate of shear. *Lyttleton* and *Traxler* (2) working on asphalt emulsions concluded that the viscosity depends upon the homogeneity of the particle size, the viscous fraction being much more uniform in this respect. According to *Richardson* and *Iskander* (3) both the globule size and the distribution of sizes have an important influence on the viscosity of a concentrated emulsion. The results of *Ward* and *Whitemore* (4) also confirm the above conclusions.

It thus appears that the viscosity of three phase emulsions is influenced both by rate of shear and homogenization. This has been attempted here with different solid emulsifying agents.

Experimental

A calculated amount of the emulsifying agent was suspended into 50 ml. of water; to which 50 ml. of the oil were added in small portions, the mixture being shaken thoroughly after each addition of the oil. When the entire amount of the oil had thus been dispersed, the system was again shaken intermittently. For homogenization, a valve homogenizer was used and the viscosity of emulsions thus prepared was determined by Rheo-Viscometer (according to *Höppler*, Eastern German Patent no. 210) using different shears.

Results and Discussion

The results have been depicted in graphs of figures 1, 2, 3 and 4. In the following figs. 1 and 2 the viscosity is plotted against rate of shear for kerosene oil-water systems and olive oil-water systems respectively. It is clear from the above graphs (fig. 1 and 2) that the viscosity decreases with the increase in the rate of shear, which is in conformity with the work of *Richardson* (loc. cit.).

According to the viscosity equation $\eta_{app} = r \Big/ \frac{d\gamma}{dt'}$, the apparent viscosity will vary with time t'. So when rate of shear is increased the time t' does not vary in

the same proportion as to keep up the η_{app} constant and the value of viscosity decreases. If the viscosity were uniform, the graphs would have been horizontal st. lines, but all the curves, without any exception, show a decrease in viscosity with increase in rate of shear. Curves for emulsions stabilized by nickel phosphate, copper carbonate, magnesium hydroxide, stannic hydroxide and albumin respectively (in kerosene oil-water systems); and curves of emulsions stabilized by magnesium carbonate, chromium hydroxide, manganese hydroxide respectively (in case of olive oil-water systems) show a considerable fall when the rate of shear is increased.

This fall is much less in case of emulsions stabilized by gum arabic, sodium oleate cobalt hydroxide and copper hydroxide in case of kerosene oil-water systems and in case of gum arabic, aluminium phosphate, nickel phosphate, gelatin and sodium oleate

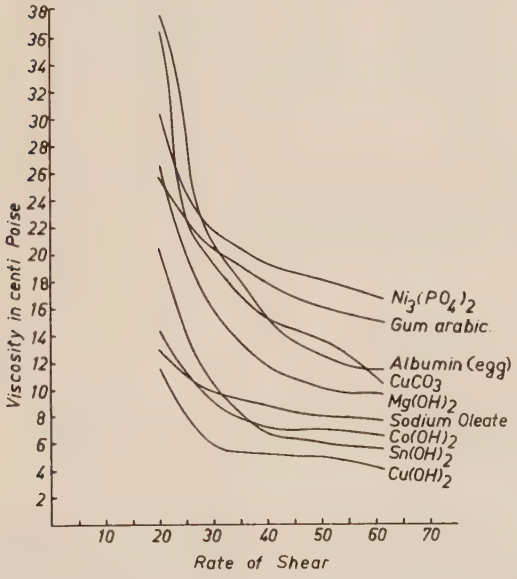


Fig. 1. Kerosene oil-water systems. Viscosity of solid stabilized emulsions as a function of the rate of shear

to the fact that the globules of internal phase become finer and more uniformly distributed on homogenizing, as pointed out by *Traxler* (7). This increases the specific interfacial area which in turn causes an increased adsorption of the emulsifying agent.

In aluminium phosphate, manganese hydroxide, copper phosphate and sodium oleate stabilized emulsions the viscosity increases suddenly after first homogenization of the handshaken emulsion and then gradually after successive homogenization. This means that subsequent homogenizations bring only a little change in the homogeneity

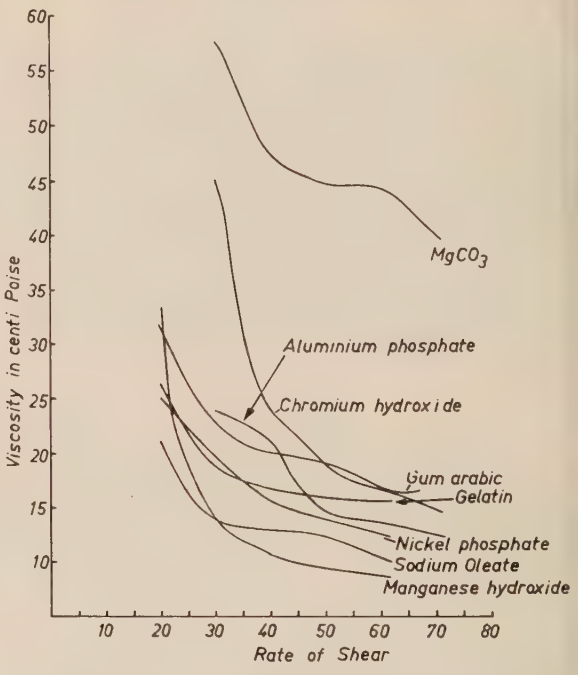


Fig. 2. Olive-oil-water systems. Viscosity of solid stabilized emulsions as a function of rate of shear

stabilized olive oil-water emulsions. In both types of systems, sodium oleate stabilized emulsions give almost a minimum rate of fall in the viscosity as the rate of shear is increased. The differences, shown by the curves, may be due to the specific nature of the emulsifying agent, sodium oleate stabilized emulsion being less anomalous because of its greater degree of dispersion even before homogenization.

From graphs no. 3 and 4 which show the relation between viscosity and homogenization for kerosene and olive oil systems, it is clear that the viscosity increases in general with the increase in the number of homogenization. This increase in viscosity is due

of the systems which are comparatively finely dispersed only by handshaking.

Further in fig. 3 for kerosene systems the curve of sodium oleate stabilized emulsion has a minimum slope. The curve of gelatin shows a gradual and marked increase throughout the homogenization process; whereas the curve of magnesium hydroxide stabilized emulsion indicates a marked rise for one and three homogenizations and then the viscosity becomes almost constant – as the curve becomes rather horizontal – and after 18 homogenizations it again shows a rise in the viscosity.

The viscosity of a few emulsions has been found to increase considerably on homo-

genization, as compared to other corresponding emulsions, as for example the viscosity of emulsions stabilized by trivalent metal hydroxides increases up to a value of 116,7, 124.5 and 133.8 cp. whereas the highest value attained in other cases is 54.8. This difference is due to the varying degree of hydration in different cases.

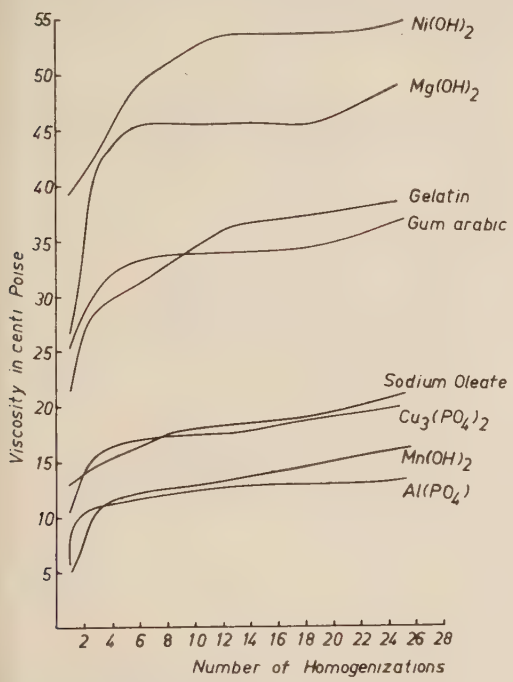


Fig. 3. Kerosene oil-water systems. Viscosity of solid stabilized emulsions as a function of rate of homogenization

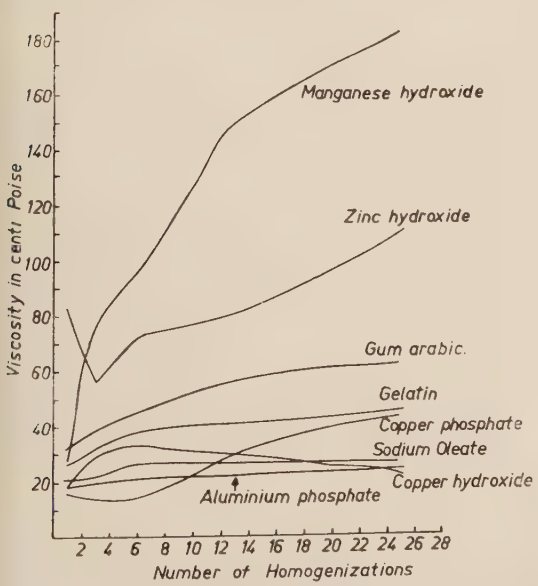


Fig. 4. Olive oil-water systems. Viscosity of solid stabilized emulsions as a function of rate of homogenization

In case of olive oil-water systems, all emulsions have, in general, higher viscosities than the corresponding kerosene emulsions simply due to higher viscosity of the oil and as would be expected from the nature of the oil, some of the emulsions are of the reverse type in the very beginning whereas a few suffer phase reversal on homogenization.

The emulsions stabilized by copper carbonate, magnesium carbonate, cadmium hydroxide, cobalt hydroxide, manganese hydroxide, stannic hydroxide and starch are of W/O type even in the hand shaken stage; whereas the emulsions stabilized by aluminium phosphate, copper arsenate, copper phosphate, nickel phosphate, copper hydroxide, and magnesium hydroxide become the reverse type during homogenization. It has been further observed that in the emulsions stabilized by chromium hydroxide, cobalt hydroxide, ferric hydroxide, manganese hydroxide, stannic hydroxide and albumin the viscosity first increases, reaches a maximum and then decreases. This is probably due to the tendency of phase inversion. This fact is further revealed by the abrupt decrease in viscosity, observed during homogenization of aluminium phosphate, copper arsenate, copper phosphate, copper hydroxide and magnesium hydroxide stabilized emulsions which is always accompanied by the phase reversal from O/W to W/O type. This observation is in accordance with the results of *Parke* and *Graham* (8).

The curve for manganese hydroxide emulsion shows a regular and considerable increase in the viscosity for each homogenization, whereas those of sodium oleate, gelatin and gum arabic stabilized emulsions do not indicate any appreciable increase on homogenization. These points may be explained on the fact that in case of manganese hydroxide stabilized emulsion the globules are coarse and their dispersion is not so uniform. On each homogenization this coarseness is minimized and the particles become more and more uniformly dispersed. On the contrary, in case of sodium oleate, gelatin and gum arabic, which are protective colloids, the globules are already in a state of good degree of fineness and hence homogenization has but a little effect on their viscosity.

In emulsions stabilized by zinc hydroxide and copper phosphate the curves show a depression on the third homogenization. These depressions mark the point of phase reversal, at which the viscosity decreases suddenly and then again shows an increase. It has been noticed that the viscosity of emulsions stabilized by trivalent metal hydroxides and also of those stabilized by nickel hydroxide and cobalt hydroxide is comparatively higher than those of stabilized by monovalent or other bivalent metal hydroxides, soaps and natural colloids. The emulsions stabilized by aluminium hydroxide, ferric hydroxide, chromium hydroxide, nickel hydroxide and cobalt hydroxide on homogenization are converted into semi solid gelly-like mass. This interesting aspect is yet to be investigated.

Summary

Viscosities of concentrated emulsions stabilized by different solid stabilizers have been determined by Rheo-Viscometer with particular reference to the effect of rate of shear and homogenization on the viscosity. It has been found that the viscosity decreases with the increase in the rate of shear. Homogenization, in general, increases the viscosity due to the increased interfacial area and adsorption of the emulsifier. Olive oil emulsions exhibit a relatively highly viscous character and are characterized by abrupt changes in viscosity after a few homogenizations when they become inverted. The emulsions stabilized by trivalent metal hydroxides and nickel hydroxide and cobalt hydroxide become semi-solid gelly-like mass on homogenization. The effect of homogenization on emulsions stabilized by soaps and natural colloids is much less as compared to the effect on other corresponding emulsions stabilized by other emulsifiers.

Zusammenfassung

Viskositäten konzentrierter Emulsionen, die mit verschiedenen festen Stabilisatoren stabilisiert sind, wurden im Rheoviskosimeter hinsichtlich des Einflusses von Schergefälle und Homogenisierung untersucht. Die Viskositäten nehmen mit zunehmendem Schergefälle ab. Homogenisierung erhöht sie im allgemeinen, entsprechend Vergrößerung von Grenzfläche und Adsorption des Emulgators. Olivenöl-Emulsionen zeigen relativ hochviskosen Charakter und plötzliche Viskositätsänderungen bei mehrfacher Homogenisierung, falls sie dabei invertiert werden. Die Emulsionen, die mit dreiwertigem Metallhydroxyden, sowie Nickelhydroxid und Kobalthydroxyd stabilisiert sind, werden bei Homogenisierung zu einer halbfesten gelähnlichen Masse. Die Wirkung der Homogenisierung auf mit Seifen und Naturkolloiden stabilisierte Emulsionen ist viel schwächer ausgeprägt, verglichen mit den hier sonst betrachteten Emulsionen.

References

1) *Richardson*, Kolloid-Z. **65**, 32 (1933).
2) *Lyttleton* and *Traxler*, Ind. Eng. Chem. **40**, 2115, (1948).
3) *Richardson* and *Iskander*, J. Colloid Soc. **5**, 404 (1950).
4) *Ward* and *Whitemore*, Brit. J. App. Phy. **1**, 286 (1950).
5) *Wilson* and *Park*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **9**, 188 (1936).
6) *Smith*, Phil., Mag. **4**, 820 (1927).
7) *Traxler*, Kolloid-Z. **28**, 1011 (1936).
8) *Parke* and *Graham*, J. Chem. Soc. 1214 (1933).

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Studies on the Coagulation of Vanadic Acid Sol

By Rama Shanker Rai

With 1 figure

(Received June 27, 1960)

It was observed by *Ghosh* and *Dhar* (1) that the solutions of alkali molybdates, tungstates, titanates, vanadates and antimonates are acidic due to the polymerisation of anions.

They classified them as a separate class of colloidal electrolytes on account of their high electrical conductivity (2). In a number of publications *Rai* and *Ghosh* (3) have observed that the negatively charged sols of hydrous stannic oxide, hydrous tungstic oxide and hydrous titanic oxide develop sufficient amount of acid when they are coagulated by neutral electrolytes. In the case of these sols it has been assumed that the sol particles are regular in shape (spherical, cubical or like). But *Watson*, *Heller* and *Wojtowicz* (4) found from electron micrographs that the particles of the sol of vanadic acid are rod-shaped and randomly oriented due to long rod-shaped particles, which results in a number of phenomena, namely double refraction, high dielectric constant, tactoid formation etc. (5), *Britton* and *Robinson* (6) explored the possibility of the formation of a number of vanadates in this sol by conductometric and potentiometric data.

Thus it is evident that the sol of vanadic acid is quite complex in nature and it remains to be seen, whether this sol behaves like the other hydrous oxide sols, enumerated above or shows deviation from the usual observations with respect to the p_H changes, when coagulated by neutral electrolytes.

Experimental

B. D. H. sample of Analar sodium vanadate was gradually mixed with dilute A. R. hydrochloric acid and the mass was made to a homogeneous paste until a brown red powder was obtained. It was washed with distilled water several times and the supernatent liquid was removed each time by decantation till a clear reddish sol was formed. The sol was dialysed in a parchment bag for a week at 25° C. and the dialysate was changed thrice a day. The dialysis was carried on until a very little amount of yellow vanadic acid was left in the sol. The sol was filtered with glass wool and stored in a jena glass bottle.

A fixed volume (10 ml.) of the sol was taken each time and the total volume was made 20 ml. by the addition of doubly distilled water and solution of an electrolyte. The solutions of electrolytes were added stepwise and in the increasing order. The mixture was left over for an hour at room temperature (say 25° C). The p_H of the samples were measured by a battery operated Cambridge p_H meter in conjunction with a glass electrode supplied with the instrument. The results of these measurements are recorded in fig. 1.

10 ml. of the sol is completely coagulated by adding 8 ml. M/250 $BaCl_2$, 6 · 5 ml. M/20 NaCl, 9 ml. M/33 · 3 KCl.

Discussion

It can be seen from fig. 1 that in every case after coagulation a steep fall in the p_H value is observed. Therefore in general after coagulation acid is given by the

system. It can also be seen that a number of maxima are present in the curves representing p_H variations on the stepwise addition of mono- and di-valent electrolytes. $BaCl_2$ and KCl give out equal amount of alkali before coagulation point, but after coagulation the amount of acid generated is definitely more in the case of $BaCl_2$. The p_H variations are irregular and do not depend upon the nature of coagulating electrolytes.

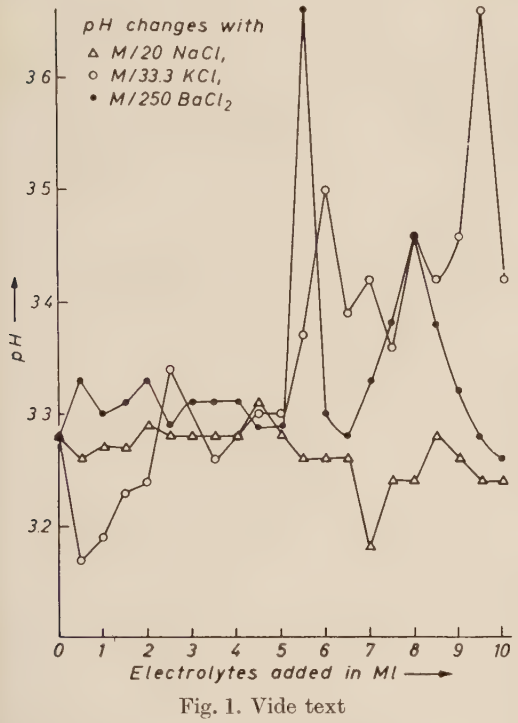


Fig. 1. Vide text

The facts can be accounted for the complex composition of this sol. From their experimental observations *Britton* and *Robinson* (loc. cit.) postulated that vanadium tends to form a heavy molecule on the borderline between a sol and a true solution. They have also pointed out the possibility of the presence of a number of vanadates with varying composition. *Marshall* and *Weigner* (7) have pointed out that the particles of this colloids are rod-like and lie together in bundles during the course of coagulation. According to *Staudinger* particles of linear colloids have a large sphere of action, but the spherical particles have better chance of collision than the rod-like ones. In the case of tungstic, titanic and stannic oxide sols it was assumed that the particles are regular in shape, but the present observations deal with randomly linked long rod shaped particles with lesser chance of collision. Even some molecularly dissolved oxides of vanadium with a number of polyvanadates are present in the colloidal micelle, which is negatively charged and the counter ions are H^+ and Na^+ (8). When positively charged ions like Ba^{++} or K^+ are added to the sol, the surface of the colloidal particle tries to retain its entity and some complex vanadic acids are adsorbed on the spots not previously covered with vanadates and the amount of acid decreases i. e. p_H increases. After the coagulation all the acids present in the micelle are set free and therefore after coagulation p_H decreases very rapidly. These changes are irregular, because the sphere of action is uncertain due to randomly oriented long particles and due to the complex composition of the sol.

Summary

A number of maxima and minima have been observed in the curves representing p_H variation on the stepwise addition of mono- and bivalent electrolytes to the sol of vanadic acid. Before coagulation $BaCl_2$ and KCl give out equal amount of alkali, but after coagulation $BaCl_2$ system generates greater amount of acid than KCl. There is a steep fall in the p_H value after coagulation. These variations are irregular and do not depend on the valency of coagulating electrolytes. These observations have been accounted for the complex composition of the vanadic acid sol and also due to the presence of long randomly oriented rod shaped sol particles, whose sphere of action are uncertain.

Zusammenfassung

Kurven, die die p_H-Variation bei schrittweiser Zufügung von ein- und zweiwertigen Elektrolyten zu Vanadinsäuresol darstellen, zeigen Maxima und Minima. Vor Eintritt der Koagulation entsteht mit Barium- und Kaliumchlorid-Zusatz der gleiche Betrag von Alkali, doch nach der Koagulation liefert das Bariumchlorid-System höhere Beträge an Säure als das Kaliumchlorid-System. Es findet ein steiler Abfall im p_H-Wert nach der Koagulation statt. Diese Veränderungen sind irregulär und hängen nicht von der Valenz der koagulierenden Elektrolyte ab. Die Beobachtungen werden der komplexen Zusammensetzung des Vanadinsäuresols zugeschrieben, und ebenso wirkt sich die Form als statistisch orientierten als lange Stäbchen vorliegenden Solpartikel aus, über deren „Wirkungssphäre" sich wenig sagen läßt.

References

1) and 2) *Dhar, N, R.* and *S. Ghosh*, Allahabad Univ. Studies, **1934**, 417.

3) *Rai, R. S.* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **142**, 104 (1955); Proc. Nat. Acad. Sci., India **25 A**, 199 (1956); Kolloid-Z. **160**, 158 (1958).

4) *Watson, J. H. L., W. Heller* and *W. Wojtowicz*, J. Chem. Phys. **16**, 997, 999 (1948).

5) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, vol. I, page 388 (Amsterdam 1952).

6) *Britton* and *Robinson*, J. Chem. Soc. **1930**, 1262; ibid. **1932**, 1962.

7) *Marshall, G.* and *C. Weigner*, Z. physik. Chem. **140**, 1, 39 (1929).

8) *Gessner*, Kolloid-Beih. **19**, 213 (1924).

From Department of Applied Chemistry and Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Dielectric Behavior and Visco-elastic Behavior of Polyoxymethylene (Delrin)

By Yōichi Ishida, Masato Matsuo, Hideo Ito, Masatsugu Yoshino, Fujio Irie and Motowo Takayanagi

With 2 figures in 3 details

(Received July 19, 1960)

In the previous paper (1), the authors reported that the β-absorption of polyoxymethylene could be clearly observed, but the α-absorption could not be obviously identified. Recently, by improving the accuracy of dielectric measurement, the authors succeeded in measuring the α-absorption.

The specimens of polyoxymethylene (Delrin) are prepared by pressing the pellets of Delrin acetal resin between hot plates. The method of measurement is similar to that of the previous report (2).

In fig. 1, the behavior of the α-absorption is shown. With increasing temperature, the α-loss peak comes into the range of measurement and then shifts to higher frequency. The α-loss peak has been found to be small and broad as it was expected. The rise of ε'' at higher frequencies is the tail of the β-absorption and the rise of ε'' at lower frequencies is attributed to the ionic conduction. The apparent activation energy, $\Delta H^{\neq}$ is calculated as about 80 Kcal/mole from the temperature-dependence of the location of the loss peak, although the determination of $\Delta H^{\neq}$ is not accurate on account of the broadness of the loss curve. This value is larger than $\Delta H^{\neq}$ for the β-absorption (= 20 Kcal/mole).

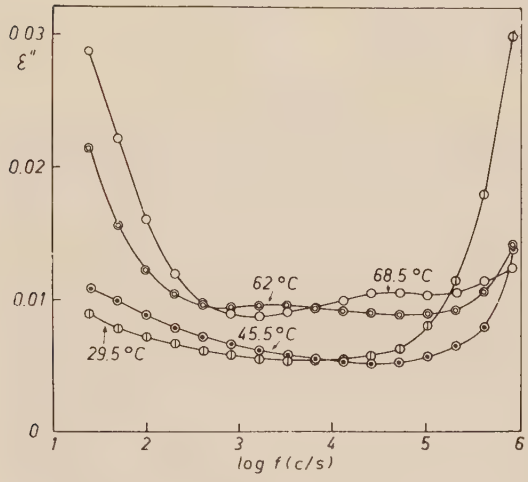


Fig. 1. Frequency-dependence of ε'' at various temperatures in higher temperature range

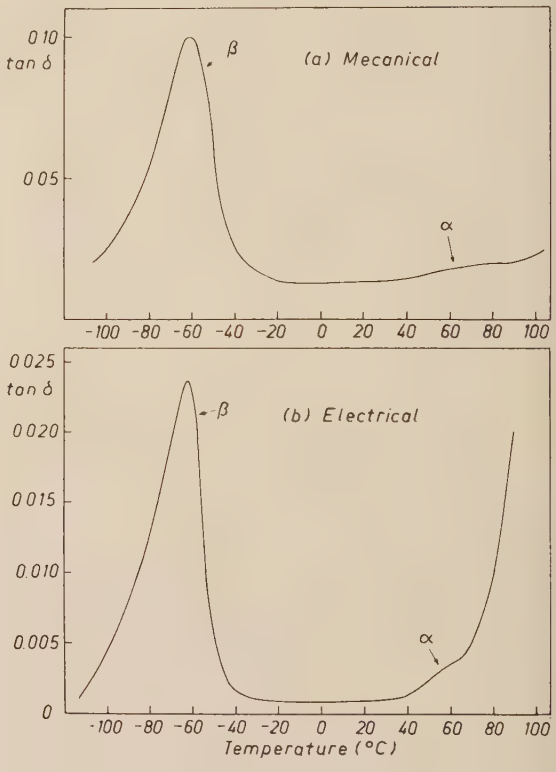


Fig. 2. Temperature-dependence of tan δ; (a) Mechanical and (b) Electrical

On the other hand, the temperature-dependence of mechanical tan δ at the fixed frequency of 100 c/s was measured, as shown in fig. 2 (a). In order to compare it with the dielectric data, the temperature-dependence of dielectric tan δ at the fixed frequency of 100 c/s is shown in fig. 2 (b). These figures are very similar with each other, where while the β-absorption is very

sharp and large, the α-absorption is so broad and small that it is difficult to identify. Such visco-elastic behavior is very similar to that of marlex-type polyethylene measured by *Kline, Sauer* and *Woodward* (3). It will be, therefore, reasonable that the difficulty in identifying the α-absorption was ascribed to the very high crystallinity of polyoxymethylene in the previous paper (1).

The authors heartily thank to Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyuyshu university for numerous and helpful discussion.

References

1) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **171**, 149 (1960).
2) *Ishida, Y.*, ibid, **168**, 29 (1960).
3) *Kline, D. E., J. A. Sauer* and *A. E. Woodward*, J. Polymer Sci. **24**, 455 (1956).

Buchbesprechungen

Kolloidchemisches Taschenbuch. Herausgegeben von *A. Kuhn†*-Bensberg-Refrath. 5. Auflage. XI, 555 Seiten mit 162 Abbildungen und 69 Tabellen (Leipzig 1960, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: geb. DM 28,—.

Nach dem Vorwort des Herausgebers ist die Gesamtkonzeption die gleiche geblieben, Theorien, Meßmethoden und -prinzipien der Kolloidforschung in gedrängter, aber möglichst übersichtlicher Form zu bringen. Als neue Sachbearbeiter sind *Edelmann*-Teltow, *Griesbach*-Wolfen, *Rehage*-Aachen und *Troelstra*-Eindhoven hinzugekommen.

Aus Besprechungen früherer Auflagen entnehmen wir: „Gute Einführung in den neuesten Stand der Erkenntnisse, bewährtes Nachschlagewerk, Sammlung kurzer Beiträge, unterrichtet rasch über die wichtigsten kolloidchemischen Fragen, ständiger Ratgeber, Wertschätzung seit zwanzig Jahren und große Beliebtheit."

Sieht man genauer hin, so hat es vom *Taschenbuch* nur das Kleinformat und den anstrengenden Kleindruck. In Wirklichkeit ist es mit seinen 555 Seiten eine von neunzehn Fachleuten zusammengestellte Übersicht über fast das gesamte Reich der Kolloide. Dabei haben sich die Sachbearbeiter aufeinander abgestimmt. Von wirklichen Experten wird Grundlegendes knapp und klar dargeboten. Geschickt hat der Herausgeber wieder alles auf den neuesten Stand bringen können. Den Jüngern der Kolloidchemie, besonders dem Nachwuchs, ist es eine gern gesehene Hilfe auch als Lehr- und Lernbuch. Zugleich bringt es alte und bis 1958 neue Literatur.

Gegenüber diesen Vorzügen fallen einige Unebenheiten und wenige Satz- oder Druckfehler nicht ins Gewicht. Ein solches Werk in der 5. Auflage braucht keine Empfehlung. Gute Ausstattung vom Verlag und angemessener Preis sichern auch der neuen Auflage gute Aufnahme und weite Verbreitung.

Leider ist sein Herausgeber, *Alfred Kuhn*, vor kurzem von uns gegangen. Wer wird nun in die Bresche springen und sein Werk fortführen? Dieses sein Taschenbuch ist sein bleibendes Verdienst. *H. Thiele* (Kiel)

New Polymers – New Problems (Neue Polymere – Neue Probleme). Von *H. F. Mark*-Brooklyn (Edgar Marburg Lecture auf der 62. Jahrestagung der ASTM 1959). IV, 8 Seiten mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen (Philadelphia 1960, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.—.

Die *Edgar Marburg* Lectures haben den Zweck, neue Entwicklungen auf dem Werkstoffgebiet durch namhafte Vertreter auf dem jährlichen Treffen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung zu unterbreiten. *H. F. Mark* wurde als einer der namhaftesten Forscher und aktivsten Förderer für das Gebiet der Polymeren aufgefordert, die 33. Lecture zu geben. Als Thema wählte er „Die Beziehung der Polymereneigenschaften im Vergleich zu denen anderer fester Baustoffe, der Metalle, Gläser und Keramiken und die Möglichkeiten, den Anwendungsbereich der Polymeren durch geeignete Weiterentwicklung zu erweitern". Eine der neuesten Entwicklungstendenzen besteht darin, Polymere mit anorganischen Elementen in der Kette und in den Seitenzweigen aufzubauen, damit die Stabilität des Kettengerüstes, aber auch die zwischen den Ketten wirkenden Kräfte erhöht werden und somit das entstehende Material größere Festigkeit bei höherer Bruchdehnung auch in Bereichen höherer Temperaturen erlaubt. An Beispielen mit silicium-aluminium-, zinn- und titanhaltigen Polymeren werden Möglichkeiten aufgezeigt. *F. H. Müller* (Marburg/L.)

Solid/Liquid-Interface and Cell/Water-Interface (Grenzfläche fest/flüssig und Zelle/Wasser) = Verhandlungen des 2. Internationalen Grenzflächenkongresses, Band 4. VIII, 352 Seiten mit 140 Abbildungen und 118 Tabellen (London 1957, Butterworths Scientific Publications). Preis: geb. 75 s.

Dieser Band – als letzter von insgesamt 4 Bänden – enthält die Vorträge und Diskussionen über fest/flüssige Grenzflächen (Waschen, Dispergieren) und (biologische) Zelle/Wasser-Grenzflächen, die auf dem 2. Internationalen Kongreß über Grenzflächenaktivität gehalten worden sind. Insgesamt behandeln 17 Arbeiten Probleme des Waschens, darunter Benetzung, Bewertung von synthetischen Waschmitteln, Einfluß von Grenzflächenladungen, Wollwäscherei mit Nichtionseifen, Wasch- und Benetzungsteste u. a. m. 9 Arbeiten beschäftigen sich mit Dispersionen fester Stoffe, ihren Eigenschaften und ihrer Beeinflußbarkeit durch grenzflächenaktive Substanzen. In weiteren 13 Arbeiten findet man Probleme der lebenden Zellmembran und von Film- bzw. Membranmodellen behandelt, darunter Lysis und Zusammensetzung von Bakterienzellwänden, Haemolyse, Elektrophorese von Erythrocyten, Filmbildung aus Serumalbumin-Phosphatidsolen sowie Fragen der Geruchsphysiologie.

Ausstattung und Druck hervorragend.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Progress in Biochemistry. A Report on Biochemical Problems and on Biochemical Research since 1949 (Fortschritte der Biochemie seit 1949). Von *F. Haurowitz*-Bloomington. XII, 357 Seiten mit 6 Abbildungen (Basel 1959, S. Karger Verlag). Preis: geb. sfr 36.—.

Mit diesem Buch setzt der Verfasser die Reihe von Fortschrittsberichten fort, die in den Jahren 1924, 1931, 1938 und 1948 erschienen und vielen Biochemikern in guter Erinnerung geblieben sind.

Es ist ein Wagnis, heute als alleiniger Autor eine derartige Übersicht zu schreiben über ein Gebiet, das sich wie kaum ein anderes in einer so progressiven Entwicklung befindet. Der Verf. hat aber ganz bewußt auf die moderne Form eines Handbuchs mit Artikeln, die von den verschiedensten Sachbearbeitern verfaßt wurden, verzichtet.

Der Umfang des Werkes ist mit 350 Seiten erstaunlich gering und der Text dementsprechend straff gehalten. In den 20 Kapiteln wird die gesamte neuere Biochemie behandelt, angefangen mit Thermodynamik, Enzymchemie, Photo-Synthese, Stoffbeschreibung, Stoffwechsel, Biogenese, Strukturprobleme, Proteine, Nucleinsäuren, Wirkstoffe, biologisch aktive Stoffe aus Mikroorganismen und Pflanzen und vieles andere bis zur Immunchemie und Zellchemie.

Man sollte dieses Buch nicht in die Hand nehmen als Nachschlagewerk zur Information über Einzelheiten, sondern es auf sich wirken lassen als eine Rückschau eines Altmeisters der Biochemie, der die große Linie des Fortschritts der letzten Jahre darstellt. Es erübrigt sich daher auch, kritisch auf die einzelnen Kapitel einzugehen und festzustellen, was nicht gebracht wurde, oder wie es besser hätte dargestellt werden können. Aber sicher wird man nach der Lektüre zu dem Ergebnis kommen, daß alles Wesentliche berücksichtigt ist, und daß an Hand der Literaturzitate es auch möglich ist, in die Einzelheiten einzudringen. Und man wird mit Bewunderung feststellen, daß auch heute noch ein Einzelner in der Lage sein kann, die Übersicht über ein so großes Teilgebiet der Naturwissenschaften zu behalten.

J. Schmid-Thomé (Frankfurt a. M.)

Biochemistry of Lipids (Biochemie der Lipide). Herausgegeben von *G. Popják*-London (Verhandlungen der 5. Internationalen Konferenz über die biochemischen Probleme der Lipide, gehalten beim 4. Internationalen Kongreß für Biochemie in Wien 1958) XI, 228 Seiten mit Abbildungen und Tabellen (Oxford 1960, Pergamon Press). Preis: geb. 40 s.

Von den 54 Arbeiten, die ursprünglich auf der in Gent vorgesehenen 5. Konferenz mitgeteilt werden sollten, werden hier 33 vollständig wiedergegeben, die andern 21 wenigstens als Referat (dann oft mit Hinweis auf ausführliche Publikation) mitgeteilt. Nach den Verfassern sind fast 30% Forscher der USA, 18% Frankreichs, fast 15% Englands, $7^1/_2$% Italiens, je $5^1/_2$% Deutschlands und der Schweiz, der Rest verteilt sich auf 7 andere Nationen, darunter $3^2/_3$% der USSR. Teils handelt es sich um zusammenfassende Referate, teils um Mitteilung neuer eigener Untersuchungen. Durch die Fülle des Materials, welches das ausgedehnte Fachgebiet in seiner Gesamtheit erfaßt, auch wenn von einer Wiedergabe der Diskussionen abgesehen wurde, wird der Leser bis zu jüngsten Forschungen unterrichtet. Bei der großen Zahl der Beiträge ist es unmöglich, hier einzelne oder auch nur die wichtigsten herauszuheben. Immerhin mag gesagt werden, daß speziell auch kolloidchemischen Problemen, wie Elektrophoresen und Ultrazentrifugationen der behandelten Substanzen, nicht ausgewichen wird. Bemerkenswert sind ferner manche Beiträge mit papierchromatographischen Befunden, welche sich mit Sulfolipiden von Algen und Rindersera, verschiedenen Phospholipiden in Lipoproteinfraktionen von Sera und in der atheromatösen Aorta beschäftigen. Der nicht unberechtigte Wunsch mancher Leser nach einem Register der Sachverhalte wird nicht erfüllt. Dennoch werden die auf dem Felde arbeitenden Forscher dem Herausgeber für den inhaltsreichen, in gewohnter Weise gut ausgestatteten Band Dank wissen, auch wenn die Literaturverzeichnisse mancher Mitteilungen reichlich einseitig ausgewählt scheinen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Integraltafeln zur Quantenchemie. Band 4. Von *H. Preuss*-München. VI, 145 Seiten mit 4 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 45,—.

Der 4. Band der Integraltafeln zur Quantenchemie setzt die bereits erschienenen ersten beiden Bände fort. Es ist das Verdienst von *Preuss*, in den Integraltafeln systematisch für molekularphysikalische Rechnungen notwendige Integrale und Funktionen tabellarisch zusammengestellt zu haben. Der vorliegende 4. Band beschäftigt sich mit dem schwierigsten Integrationsproblem, das bei quantentheoretischen Rechnungen auftritt, nämlich mit der Behandlung von Mehrzentrenintegralen. Nach einem einführenden Kapitel in die allgemeinen Integrationsprobleme folgt ein Abschnitt über die Verwendung von Exponential- und *Gauss*-Funktionen. Im dritten Teil wird das Problem der Mehrzentrenintegrale (Ein- und Zweielektronenintegrale) behandelt. Ein weiterer Abschnitt über die Approximation von Mehrzentrenintegralen mit Hilfe von Exponential- und *Gauss*-Funktionen schließt sich an. Auf ihn folgen eine Übersicht über die tabellierten Funktionen sowie die eigentlichen Tabellen.

Für alle diejenigen, die explizite quantenmechanische Modellrechnungen ausführen, stellt die *Preuss*sche Zusammenstellung ein nützliches Hilfsmittel dar. Die Verbreitung der Integraltafeln kann wärmstens empfohlen werden.

H.L. Schläfer (Frankfurt a. M.)

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 2. (Fortschritte der anorganischen und Radiochemie, Band 2). Herausgegeben von *H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*-Cambridge. VIII, 392 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 12.—. (Vgl. Besprechung zu Band 1: Kolloid-Z. **168**, 163, 1960).

Schon nach einem Jahr liegt nun der zweite Band dieser Serie von Forschungsberichten aus dem Gebiet der anorganischen Chemie mit Einschluß der Radiochemie vor, der folgende 8 Beiträge enthält:

1. *J. D. Dunitz* and *L. E. Orgel:* Stereochemie ionischer Feststoffe. 2. *J. Eisch* und *H. Gilman,* Metallorganische Verbindungen. 3. *G. H. Cady,* Schwefel-Fluor-Verbindungen. 4. *M. Becke-Goehring,* Amide und Imide der Sauerstoffsäuren des Schwefels. 5. *J. J. Katz* und *I. Sheft,* Halogenide der Actiniden. 6. *O. Foss,* Struktur der Verbin-

dungen mit Ketten von Schwefelatomen. 7. *F. G. A. Stone*, Chemische Reaktivität der Borhydride und verwandter Verbindungen. 8. *H. G. Thode, C. C. McMullen* und *K. Fritze*, Massenspektroskopie in der Kernchemie.

Am Anfang der Reihe steht ein Beitrag von besonderer Aktualität. Bekanntlich ist im letzten Jahrzehnt die ionische Auffassung der chemischen Bindung zur Deutung vieler Tatsachen besonders erfolgreich gewesen. So hat sich der anomale Magnetismus der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit Hilfe der „Kristallfeldtheorie" übersichtlich formulieren lassen (*L. E. Orgel*). Im vorliegenden Aufsatz wird nun gezeigt, wie diese Grundlagen zum Verständnis vieler Beobachtungen über die räumliche Struktur von Festkörpern führen.

Daß bei dem heutigen Tempo des Fortschritts selbst diese ganz moderne Zusammenstellung nicht mehr "up to date" sein kann, zeigt der Beitrag über die Fluorschwefelverbindungen. Es fehlt die im vergangenen Jahr gefundene einfache Darstellung des SF_4 und die dadurch bedingte wichtige Anwendung als neuzeitliches Fluorierungsmittel für anorganische und organische Verbindungen (vgl. z. B. J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3165, 1959).

Verbindungen mit Schwefelketten, z. B. die altbekannten Polythionate, sind im letzten Jahrzehnt sehr gründlich untersucht worden. Vor allem haben röntgenographische Kristallstrukturuntersuchungen zur Kenntnis der genauen Lagerung der Atome geführt.

Einer der beiden Aufsätze radiochemischen Inhalts bringt eine ausgezeichnete Übersicht über die festen wasserfreien Halogenide sämtlicher Actiniden, die bisher „in Substanz" hergestellt worden sind (von Ac bis Cm). Der Rezensent möchte wünschen, daß möglichst schnell, am besten schon im nächsten Band dieser Serie, eine ähnliche gute Zusammenstellung über die Chemie der Actiniden in wäßriger Lösung folgt.

Im zweiten Beitrag zur Radiochemie wird die Anwendung massenspektroskopischer Methoden behandelt. Mit Hilfe moderner Massenspektrometer ist es gelungen, die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Nachweises um viele Zehnerpotenzen zu erhöhen, so daß nicht nur stabile Isotope „in Substanz", sondern auch Radioisotope „fast substanzlos" massenspektroskopisch analysiert werden können. Über zahlreiche Anwendungen, häufig mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, wird berichtet.

K. Gleu (Frankfurt a. M.)

Statistische Theorie der Materie, Band 1: Allgemeine Grundlagen und Anwendungen der Gase. Von *K. Schäfer*-Heidelberg (Studia mathematica, Band 15) XI, 282 Seiten mit 27 Abbildungen und einem Tabellenanhang (Göttingen 1960, Vandenhoeck & Ruprecht). Preis: geb. DM 38,—.

Das ausgezeichnete Buch des bekannten Physikochemikers *Klaus Schäfer*, Heidelberg, behandelt in sehr klarer Weise die Grundlagen der Statistik und wendet sie in diesem vorliegenden ersten Band auf Gase an.

In den ersten drei Abschnitten werden die *Maxwell-Boltzmann*sche Statistik sowie die modernen Statistiken von *Bose* und *Einstein* behandelt. Auch temperaturabhängige Energieniveaus werden im 4. Abschnitt mit umfaßt. Der letzte Abschnitt geht dann auf die Gase im speziellen ein. Dabei werden einatomige Gase und mehratomige Gase zunächst behandelt. Bei Langkettenmolekeln, die sich aufknäulen können, kommen noch Energien der Form bzw. Gestalt der Molekeln vor. Die statistische Theorie der Zustandsgleichungen reiner Gase und Gasmischungen wird im Anschluß an diesen Abschnitt entwickelt.

Ich empfehle dieses hervorragende Buch allen Physikern und Chemikern auf das Wärmste, da es besonders auf die Physik der Erscheinungen eingeht und Mathematik nur Mittel zum Zweck ist. Man darf den zweiten Band, in dem flüssige und feste Systeme behandelt werden sollen, mit größter Spannung erwarten.

Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich. Die numerische Berechnung bei speziellen statistischen, thermodynamischen Problemen wird durch zahlreiche Tabellen, die sich am Schluß des Buches befinden, erleichtert.

H. Falkenhagen (Rostock)

Crystal Structures, Supplement V: Additions to Chapters II–XV, Inorganic Formula Index, Mineralogical Name Index, and Index to Organic Compounds (Kristallstrukturen, Ergänzungslieferung 5: Ergänzungen zu den Kapiteln II–XV, Verzeichnis anorganischer Formeln, mineralogisches Stichwortverzeichnis und Verzeichnis organischer Verbindungen). Von *R. W. G. Wyckoff*. 454 lose Blätter mit zahlreichen Abbildungen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: $ 26.50.

Die vorliegende fünfte, abschließende Ergänzungslieferung des laufend in dieser Zeitschrift besprochenen Werkes [vgl. **145**, 167 (1956); **149**, 49 (1956); **154**, 73 (1957); **159**, 149 (1958) und **169**, 183 (1960)] enthält Blätter zur Ergänzung früherer Lieferungen und zum Ersatz überholter Blätter der folgenden Kapitel:

Kap. II: Elemente; Kap. III: Verbindungen RX; Kap. IV: Verbindungen RX_2; Kap. V: Verbindungen R_mX_n; Kap. VI: Verbindungen $R(MX_2)_n$; Kap. VII: Verbindungen $R_n(MX_3)_p$; Kap. VIII: Verbindungen $R_n(MX_4)_p$; Kap. IX: Verbindungen $R_x(MX_m)_y$; Kap. X: Hydrate und Ammoniate; Kap. XI: Verschiedene anorganische Verbindungen; Kap. XII: Struktur der Silicate; Kap. XIII: Aliphatische Verbindungen; Kap. XIV: Benzol-Derivate; Kap. XV: Alizyklische und heterozyklische Verbindungen; Index anorganischer Verbindungen; Index von Mineraliennamen; Index organischer Verbindungen.

Die bibliographischen Teile dieser letzten Ergänzungslieferung umfassen die Literatur der Jahre 1914–1934, so daß das Werk nunmehr die Ergebnisse der einschlägigen Literatur vom Jahr 1914 (dem Beginn der Röntgenkristallstrukturforschung) bis zum Jahr 1955 berücksichtigt.

E. Saur (Gießen)

Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen. Von *O. Neunhoeffer*-Berlin unter Mitarbeit von H. *Woggon* und *G. Lehmann*-Berlin. XII, 116 Seiten mit 4 Abbildungen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 18,—.

Es besteht in der Lehr- und Handbuchliteratur für das chemische Praktikum keine so schmerzliche Lücke, die das vorliegende Buch unbedingt ausfüllen müßte, und doch besteht meines Erachtens ein großer Bedarf für ein echtes Laboratoriumsbuch dieser Art. Der Grund für diesen scheinbaren Widerspruch ist der, daß zwar alle in dem Büchlein

angeführten Tatsachen irgendwo, meist auch in kurzgefaßten Praktikumsbüchern und Tabellenwerken zu finden sind, aber dem Rezensent ist kein Buch bekannt, das alle für die Analyse organischer Stoffe wichtigen Tatsachen in solcher Fülle und, bei aller Klarheit, auch Kürze zusammengefaßt enthält. Das wesentliche ist, daß das Buch nicht nur die üblichen rein chemischen Identifizierungsreaktionen enthält, sondern aus dem Wunsch heraus, den Studenten, – für den das Buch ja hauptsächlich bestimmt ist – zum Beobachten zu veranlassen, auch den physikalischen Größen und ihrem Zusammenhang mit der Konstitution ein ganzes, sehr beachtliches Kapitel widmet. Manches, gerade in diesem Kapitel Enthaltene mag u. U. für ein normales Praktikantenlaboratorium zwar Utopie sein, so etwa die Frage der Bestimmung und des Vergleichs von Ultrarotspektren und in vielen Fällen selbst die Messung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichts, denn die hierzu notwendigen Geräte stehen nach den Erfahrungen des Rezensenten nicht allen Praktikanten zur Verfügung. Trotzdem verdient der Versuch, die Bestimmung physikalischer Daten bei der Analyse organischer Substanzen mehr als bisher auch im Praktikum zur Regel werden zu lassen, höchstes Lob. Hervorzuheben ist auch der sehr gute und ausführliche Abschnitt über die chromatographische Analyse, die besonders in der Biochemie und in der Chemie der Hochpolymeren, vor allem der Eiweißstoffe, aber auch vieler anderer Stoffklassen immer mehr an Bedeutung gewinnt. Soviel sei zum Inhalt gesagt. Äußerlich besticht die übersichtliche Anordnung der einzelnen Abschnitte, die im Zusammenhang mit dem klaren Inhaltsverzeichnis und der Hervorhebung der wesentlichen Stichworte durch fetten Druck sehr dazu beiträgt, das Büchlein *auch* als Nachschlagewerk zu benutzen, obwohl gerade das nicht vom Verfasser beabsichtigt wurde. Wünschenswert wäre vielleicht ein etwas ausführlicherer Tabellenanhang für die physikalischen Daten von Derivaten, denn auf diesem Gebiet gibt es zwischen den relativ großen und dadurch unhandlichen Tabellenwerken von *Kempf-Kutter* und *Utermark* einerseits und sehr kleinen, unvollständigen Zusammenstellungen kein rechtes Mittelmaß. Der Rezensent räumt jedoch ein, daß hier die Möglichkeiten und die Grenzen für ein derartiges Tabellenwerk schwer abzuschätzen sind. Zum Schluß ist zu bemerken, daß das Büchlein durch klaren Druck, handliches Format und gutes Papier insgesamt einen guten Eindruck hinterläßt. Es verdient durch seine Stoffülle und textliche Klarheit sowie durch die Anregung zum Studium der reichlich zitierten einschlägigen Literatur eine weite Verbreitung bei allen Praktikanten der organischen Chemie. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Rheology Abstracts (Referate über Rheologie). Herausgegeben von der British Society of Rheology. Erscheinungsweise: vierteljährlich (London, Pergamon Press, Ltd.). Abonnementspreis: jährl. £ 3 (Mitglieder der Gesellschaft erhalten die Zeitschrift kostenlos).

Die „Rheology Abstracts" laufen jetzt mit Band 3 im dritten Jahr, nachdem vorher etwa 3000 Kurzfassungen rheologischer Arbeiten im Bulletin der Gesellschaft zwischen 1940 und 1957 gebracht wurden. Die jetzt referierten Arbeiten, etwa 600 im Jahr, sind klassifiziert nach verschiedenen Gruppen: Theorie, Geräte und Technik, Metalle und andere Festkörper, Polymere, Pasten und Suspensionen, Flüssigkeiten und Allgemeines.

Die Zahl der erfaßten Zeitschriften ist mit mehr als 130 sehr umfassend. Insbesondere werden auch weniger allgemein zugängliche Zeitschriften referiert.

Mit diesen „Abstracts" hat sich die britische Rheologische Gesellschaft ein wirksames und durch die Mitwirkung namhafter Referenten ausgezeichnetes Werkzeug geschaffen, um das Gebiet durch Weitergabe von Literaturstellen, ergänzt durch Buchbesprechungen und durch Berichte über Veranstaltungen der Gesellschaft, zu fördern.

F. H. Müller (Marburg)

Mixtura mirabilis (Sonderausgabe aus den „Nachrichten aus Chemie und Technik"). 80 Seiten mit Vignetten von *Jochen Bartsch* (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: engl. brosch. DM 4,80.

Jeder Leser der „blauen Blätter" kennt die Ecke mit der gleichnamigen Überschrift, die zur Auflockerung der Ernsthaftigkeit der fachlichen Nachrichten dient. (Es soll sogar Leser geben, die sie als erstes vornehmen.)

Die dort erschienenen Anmerkungen sind in einem Bändchen gesammelt worden und mit vielen schmückenden und teilweise erläuternden ergötzlichen Zeichnungen versehen worden. (Um Mißverständnissen vorzubeugen.)

So wird jeder, der das Bändchen aufschlägt, es nicht aus der Hand legen wollen, bis er alles amüsante, nachdenkliche und bemerkenswerte gelesen hat. Läßt man es eine Weile auf dem Bücherbrett, so freut man sich, ab und zu mal wieder hineinschauen zu können. Absicht, Durchführung und Ausstattung des Bändchens sind begrüßenswert. Herausgeber und Verlag verdienen Dank, daß sie der Heiterkeit eine hübsche Ecke gelassen haben. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Wer liefert was? Bezugsquellennachweis für den Einkauf. 12. Westausgabe 1960. 1200 Seiten (Hamburg 1960, Bezugsquellennachweis für den Einkauf). Preis: kart. DM 9,80.

„Wer liefert was?" ist neu erschienen. Auf 1200 Seiten sind die Erzeugnisse der Bundesrepublik Deutschland und West-Berlins aufgeführt nach Fachgebieten mit Angabe der Firmen, die diese Erzeugnisse herstellen.

Vier Register mit über 90000 Stichwörtern erlauben, die Erzeugnisse der deutschen Industrie in deutscher, englischer, französischer und spanischer Sprache alphabetisch nachzuschlagen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Detergents and Emulsifiers . . up to date 1960, 5th Revised Listing of. 127 Seiten (New York 1960, John W. McCutcheon, Inc.). Preis: brosch. $ 3,50.

Eucken, A. † und *R. Suhrmann*-Hannover: **Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben.** 5. Auflage. XII, 367 Seiten mit 140 Abbildungen und einigen Tabellen (Leipzig 1960, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: geb. DM 19,50.

Fieser, L. und *M.*-Cambridge: **Style Guide for Chemists.** VI, 116 Seiten (New York 1960, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. $ 2,95.

Foerst, W.-Heidelberg: **Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band II.** 272 Seiten, 13 Abbildungen und

42 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 14,50.

Nepenin, N. N.: **Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung, Bd. 1:** Die Herstellung von Sulfitzellstoff. In deutscher Sprache herausgegeben von *Paul Schorning* und *V. Jacopian*. XIV, 728 Seiten mit 322 Abb. und 75 Tabellen (Berlin 1960, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 76,50.

Protoplasmatologia, Handbuch der Protoplasmaforschung. **Bd. II B 2 b β:** *Vitamine und Antivitamine*. Von *A. Pongratz*-Graz. V, 98 Seiten (Wien 1960, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 35,—.

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. **Bd. II C 8 d:** *Permeabilitätstheorien*. Von *V. Wartiovaara* und *R. Collander*-Helsinki. 98 Seiten mit 14 Abbildungen (Wien 1960, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 29,—.

Rosenmund, K.-Kiel und *H. Vogt*-Karlsruhe: **Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie.** 4. Auflage. XII, 468 Seiten mit 14 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1960, Theodor Steinkopff-Verlag). Preis: geb. DM 25,90.

Schenck, R.-Aachen: **Das Licht im Grundsystem des Kohlenhydratstoffwechsels.** XIII, 136 Seiten mit 19 Abbildungen und 16 Tabellen (Darmstadt 1960, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 38,—.

Seitner, Philip G. in Zusammenarbeit mit *George A. Livingstone* and *Ann S. Williams*: **Biology Code of the Chemical-Biological Coordination Center Publ. 790.** VIII, 222 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Washington 1960, National Academy of Sciences). Preis: kart. beide Bände zusammen $ 12,—, einzeln je $ 7,—.

Seitner, Philipp G., in Zusammenarbeit mit *George A. Livingston* and *Ann S. Williams*: **Key to the Biology Code of the Chemical-Biological Coordination Center Publ. 790 K.** IV, 210 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Washington 1960, National Academy of Sciences). Preis: kart. beide Bände zusammen $ 12,—, einzeln je $ 7,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Mahl, H. und *W. Weitsch* (Abt. f. Elektronenoptik d. Fa. Carl Zeiss, Oberkochen). **Kleinwinkelbeugung mit Elektronenstrahlen.** (Naturwiss. **47**, 301–302, 1960.)

Apparative Vorbedingung und mögliche Arbeitsziele mit neuen Einrichtungen zum Eindringen in das Gebiet der Röntgen-Kleinwinkelbeugung werden diskutiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Gehatia, M. (Inst. für vegetative Physiol. der Univ. Frankfurt a. M.). **Die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Veränderung der experimentellen Gradientenkurve der Ultrazentrifuge.** (Makromol. Chem. **37**, 85–96, 1960.)

Es wird eine Methode für die Bestimmung der Sedimentationskonstante S und der Diffusionskonstante D unmittelbar aus der Gradientenkurve der Ultrazentrifuge angegeben und theoretisch begründet. Von je 3 Punkten der Gradientenkurve lassen sich diese Konstanten nach der „Dreipunktmethode" bestimmen. Um die Polydispersität der untersuchten Lösung genauer zu bestimmen, muß außerdem noch die Momentenmethode angewendet werden. Die abgeleiteten Formeln gelten für ideale, monodisperse und nicht elektrolytische bzw. am isoelektrischen Punkt befindliche Lösungen. Als Versuchsmaterial für die experimentelle Untersuchung diente Rinderserumalbumin. Die Heterogenität polydisperser Lösungen sowie die Konzentrationsabhängigkeit macht sich in den nach der Dreipunktmethode berechneten Werten bemerkbar. Zum Schluß wird die Meßmethodik diskutiert und festgestellt, daß die Schlieren-Optik für diese Feinmeßtechnik nicht völlig ausreicht, eine Verbesserung wäre wünschenswert.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Schönert, H. (Boston Univ. and Dept. of Chem., Boston, Mass., USA). **Die Diffusion und Sedimentation von Elektrolyten und Nichtelektrolyten in zusammengesetzten Systemen.** (J. Physic. Chem. **64**, 733–737, 1960.)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit hat *Peller* die Beziehungen zwischen Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten für kompliziert zusammengesetzte Systeme von Nichtelektrolyten aufgeklärt. Da nun aber viele derartige Messungen in Pufferlösungen ausgeführt werden, ist es wünschenswert, die Ableitung der *Svedberg*-Gleichung auch auf Systeme, die sowohl Elektrolyte als auch Nichtelektrolyte enthalten, auszudehnen. Durch thermodynamische Methoden für irreversible Prozesse wird diese Beziehung allgemein abgeleitet. Für ein Zweikomponenten-System reduziert sich die Gleichung auf die gewöhnliche *Svedberg*-Beziehung. Falls aber zwei elektrolytische Komponenten eine gemeinsame Ionenart besitzen, kann mit Hilfe der allgemeinen Gleichung die Bestimmung der Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten dazu benützt werden, die Art und Natur der Dissoziationsprodukte aufzuklären. Auf dem Weg über die Verteilungsfunktion und phänomenologische Gleichungen nach den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse werden die Koeffizienten für Zweikomponenten-Systeme berechnet und verschiedene Spezialfälle diskutiert. Die entsprechenden Koeffizienten für Dreikomponenten-Systeme wurden von *Baldwin* bestimmt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Shishido, S. u. *Y. Ito* (Fac. of Sci., Niigata Univ., Niigata-shi, Niigata, Japan). **Spinnbarkeit von Flüssigkeiten. 6. Mitt.: Strukturviskosität und Spinnbarkeit. Teil 2.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 1015–1025, 1960.)

Die Spinnbarkeit von 17,1- und 21,1%iger wäßriger Polyvinylalkohollösung wurde nach der im 1. Teil dieser Arbeit beschriebenen Methode bestimmt. Die Diskussion schließt auch die Art der mit der in der 5. Mitt. beschriebenen 10%igen Lösung erhaltenen Ergebnisse ein. Die Longitudinal-Viskosität beim Spinnen (Spinnviskosität) differiert ziemlich von der Differentialviskosität der Lösung, die beim stationären Fließen in einer Kapillare gemessen wird. Die Differentialviskosität steigt mit der Konzentration der Lösung, jedoch die Longitudinalviskosität, die das Ausmaß der Spinnbarkeit angibt, wird größer in der folgenden Reihenfolge 21,1%, 10,0%, 17.1%. Diese Reihenfolge entspricht derjenigen der Relaxationszeit

die aus der Strukturviskosität der Lösung bestimmt wird. Somit hängt die Spinnbarkeit der Lösung, die die große Relaxationszeit ($5 \cdot 10^{-2}$ sec) hat, kaum vom viskosen Fließen der Flüssigkeit ab, jedoch von den Relaxationserscheinungen des viskoelastischen Körpers.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shishido, S. u. *Y. Ito* (Fac. of Sci., Niigata Univ., Niigata-shi, Niigata, Japan). **Spinnbarkeit von Flüssigkeiten. 7. Mitt.: Strukturviskosität und Spinnbarkeit. Teil 3.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 1020–1025, 1960.)

Die Spinnbarkeit und Strukturviskosität von Acetylcellulose (15, 20, 21, 24, 25%) Aceton-Wasser-Gemischen wurden untersucht. Dabei ergab sich die gleiche Schlußfolgerung wie in der 6. Mitt., nämlich daß die Spinnbarkeit der Lösungen (20, 21, 24, 25%) hauptsächlich von den viskoelastischen Relaxationserscheinungen abhängt. Jedoch liegt die Spinnbarkeit der 15%igen Lösungen zwischen dem viskosen Fließen und den Relaxationserscheinungen, da die Relaxationszeit der 15%igen Lösung kleiner (10^{-2} bis 10^{-3} sec) als die der anderen (10^{-1} bis 10^{-2} sec) ist. Die in der 6. und 7. Mitt. erzielten Ergebnisse zeigen, daß der Elementarprozeß des Spinnens in den durchgeführten Experimenten eine charakteristische Periode in der Größenordnung von 10^{-2} sec hat. Er ist somit viel kleiner als das tatsächliche Spinnintervall (Spinndauer/Spinngeschwindigkeit ~ 1 Sekunde).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steidl, H. u. *J. Vlček* (Inst. f. Chem.-Ing.-Wesen, T. H. f. Chem., Praha, ČSR). **Beitrag zur Kenntnis des Rührens. 7. Mitt.: Auflösungsgeschwindigkeit einer polydispersen, festen, aufgewirbelten Phase in einer Flüssigkeit. Experimentelle Prüfung der Geschwindigkeitsrelation für den Fall eines isothermischen, diskontinuierlichen Ablaufs ohne Kristallzerfall.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1632–1341, 1960.)

Durch die aufgestellten kinetischen Gleichungen gelingt prinzipiell die Beschreibung des Verhaltens des untersuchten Systems. Zur Untersuchung gelangte körniger Kalium-Aluminium-Alaun. Für die aufgefundenen systematischen Abweichungen der Meßwerte von den theoretischen werden die möglichen Ursachen diskutiert. Es zeigte sich, daß die Formfaktoren der körnigen Phase als Mittelwerte von Zufallsvariablen aufgefaßt werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ziegler, I., L. Freud, H. Benoit und *W. Kern* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg und Inst. für org. Chem. der Univ. Mainz). **Untersuchungen über Lichtstreuung und Translationsdiffusion an p-Oligophenylenen mit seitenständigen Methylgruppen. 8. Mitt.** (Makromol. Chem. **37**, 217–230, 1960.)

Streulicht- und Diffusionsmessungen an methylsubstituierten p-Oligophenylenen werden vorgelegt. Es fällt die nahezu exakte Übereinstimmung zwischen gemessenen Werten und den theoretischen, aus den chemischen Formeln gewonnenen Molekulargewichten auf. Dies ist schon bei sehr kleinen Werten der Fall, so ist der beim Diphenyl gefundene Wert nur ca. 4% kleiner als der theoretische. Die Untersuchung über die Depolarisation des Streulichtes zeigt, daß alle Bausteine auf einer Achse liegen, also starre Stäbchen darstellen, und daß ferner, wenn überhaupt, die Benzolkerne nur sehr wenig gegeneinander in ihrer Ebene verdreht sind. Die Meßergebnisse hierüber liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Außerdem wurden noch die Diffusionskonstanten bestimmt; deren Zusammenhang mit dem Molekulargewicht wurde zu $D = K \cdot M^{-b}$ festgestellt, wobei gefunden wurde, daß $b = 0{,}8$ beträgt.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Florio, J. V. (General Telephone & Electronic Lab., Inc., Bayside, N. Y., USA). **Dielektrische Eigenschaften von Al_2O_3 bei hohen Temperaturen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 262–267, 1960.)

Mittels der „Three-electrode-guard-ring"-Methode (Schaltschema angegeben) werden Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Al_2O_3-Ein- und Polykristallen im Bereich von 10^2 bis $3 \cdot 10^5$ Frequenzen pro sec in Abhängigkeit von Verunreinigungen und Dicke der Proben zwischen 900 und 1300° bestimmt. Die dielektrischen Verluste sind vorwiegend durch einen Mechanismus freier Elektronenleitung bedingt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schwiete, H.-E., H. Knoblauch und *G. Ziegler* (Inst. für Gesteinshüttenkunde der T. H. Aachen). **Die Hydratation der Verbindungen 3 CaO–SiO_2 und β-2 CaO · SiO_2.** (Forsch. Ber. des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 748, 1959.)

Die Untersuchung betrifft das Verhalten der zu 75% im Portlandzement enthaltenen Silicate 3 CaO · SiO_2 (C_3S) und β-2 CaO · SiO_2 (β-C_2S) zu Wasser. Im einzelnen werden bearbeitet: Das Analysenverfahren zur Bestimmung des freien $Ca(OH)_2$, das Phasengleichgewicht im System CaO–SiO_2–H_2O, die Darstellung von C_3S und β-C_2S nebst Prüfung auf mineralogische Reinheit, die experimentelle Erfassung des Reaktionsablaufes mit Wasser, die Hydratationswärme und die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien für die Hydratation. Reaktionsprodukte von C_3S und β-C_2S sind C_2SH_2 und $C_3S_2H_3$, wobei bis zur Sättigung der flüssigen Phase an $Ca(OH)_2$ die Verbindung $C_3S_2H_3$ stabil ist, nach Überschreitung der Sättigungsgrenze aber C_2SH_2. C_3S zeigt rasche Hydratation, während β-C_2S langsame, über mehrere Monate verlaufende kontinuierliche Hydratation aufweist. Für C_3S ergibt sich eine Reaktion 3. Ordnung, für β-C_2S eine solche, die einer Reaktion 1,5ter Ordnung vergleichbar ist. Die Aktivierungsenergien nach der *Arrhenius*schen Gleichung liegen für beide Ca-Silicate in der gleichen Größenordnung und betragen für C_3S 2,09 kcal · mol^{-1}, für β-C_2S 1,78 kcal · mol^{-1}.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Ogata, N. (Nylon Lab., Res. Dept., Toyo Rayon Co., Ltd., Minatu-ku, Nagoya, Japan). **Die Übergangspolymerisation des Acrylamids. 1. Mitt.: Über die Polymerisationsbedingungen und die Eigenschaften des Polymers.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 906–912, 1960.)

Die Polymerisationsbedingungen für die Übergangspolymerisation des Acrylamids in Poly-β-alanin wurde bei Gegenwart eines Alkalikatalysators untersucht. Der katalytische Effekt der Alkalikatalysatoren ist am größten im Falle des

tertiären Alkoxyds, und derjenige der Alkalimetalle verläuft in der Richtung K > Na > Li. Die Ausbeute an Polymer ist größer in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, außerdem in aromatischen Lösungsmitteln größer als in aliphatischen. Die Polymerisation tritt selten ein in solchen Lösungsmitteln, die aktiven Wasserstoff enthalten. Die Eigenschaften des Polymers wurden näher untersucht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sakakibara, S. (Inst. for Protein Res., Osaka Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Untersuchungen über Dehydroanilin-Derivate. 2. Mitt.: Synthese von Polydehydroalanin.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 814–818, 1960.)

Es wurde festgestellt, daß die Polymerisation von N-Carboxy-dehydroalanin-anhydrid (I) bei 30° langsamer verläuft als diejenige von N-Carboxy-D,L-alaninanhydrid. Polydehydroalanin (II) erhielt man durch Erhitzen der Substanz I in trockenem Pyridin bei 100°, sowie durch Zusatz einer kleinen Menge von Triäthylamin zu siedenden Toluollösungen von I. Die Substanz II ist ein wasserlösliches braunes Pulver, das strukturell wahrscheinlich ein Polypeptid des Pyrrolidon-Typus ist und etwa 10% von Dehydroalanylresten enthält. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shalitin, Y. u. *E. Katchalski* (Dept. of Biophysics, Weizmann Inst. of Science, Rehovot, Israel). **Durch Amin gestartete Copolymerisation von N-Carboxy-α-aminosäureanhydriden.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1630–1636, 1960.)

Es wurden kinetische Daten für die durch Diäthylamin gestartete Homopolymerisation von ε, N-Carbobenzoxy-α, N-carboxy-L-lysinanhydrid (L) und γ-Benzyl-N-carboxy-l-glutaminsäureanhydrid (G) in Dimethylformamid erhalten. Bei der Copolymerisation dieser Monomeren wurde gefunden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Copolymerisation praktisch der Summe der Umwandlungsgeschwindigkeiten der einzelnen Monomeren entspricht, wenn diese für sich allein polymerisiert werden und wenn man die gleichen Mengen an Lösungsmittel und an Initiator verwendet. Eine Analyse über die Zusammensetzung zeigt, daß das reaktivere Monomer G etwa 2,5mal schneller in die wachsende Peptidkette eingebaut wird als das andere Monomer L. Hieraus wird geschlossen, daß in der bimolekularen Reaktionskette nur das Monomer und nicht die Natur des aktiven Endes der wachsenden Kette die Copolymerisationsgeschwindigkeit bestimmt. Bei anderen Paaren von N-Carboxy-α-aminosäureanhydriden wurde gefunden, daß sie nach einem ähnlichen Mechanismus copolymerisieren, wie er für L und G beschrieben wurde. Aus diesen Ergebnissen wurden die Verteilung der Kettenlänge und die Verteilung der Zusammensetzung der Copolymeren berechnet. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Tobolsky, A. V., C. E. Rogers u. *R. D. Brickman* (Frick Chem. Labor., Univ., Princeton, N. J., USA). **„Dead-end"-Radikal-Polymerisation. 2. Mitt.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1277–1280, 1960.)

In Abwesenheit der Verzögerung der Kettenabbruch-Reaktion hört die durch Radikale gestartete Polymerisation von Vinylmonomeren kurz vor der vollständigen Umwandlung auf, ein Phänomen, das „dead-end"-Radikal-Polymerisation genannt wurde. Der modifizierte kinetische Ausdruck, der die Polymerisation beschreibt, kann zusammen mit den experimentell ermittelten Daten der Umwandlungszeit angewandt werden, um gleichzeitig die spezifische Geschwindigkeit der Initiatorzersetzung k_d und die kinetische Konstante $f^{1/2}k_p/k_t^{1/2}$ zu berechnen (f = Initiatorwirksamkeit, k_p = spezifische Fortpflanzungsgeschwindigkeit, k_t = Summe der spezifischen Bildungs- bzw. Disproportionierungsgeschwindigkeiten). Ist die Größe $k_p/k_t^{1/2}$ für das Monomer bekannt, so kann f ermittelt werden, sind k_d und $f^{1/2}k_p/k_t^{1/2}$ für das System bekannt, kann der Ablauf der Umwandlung mit der Zeit genau vorausgesagt werden. Liegt der theoretische Wert der „dead-end"-Umwandlung ziemlich hoch, kann infolge der Verzögerung des Kettenabbruch-Schrittes eine Beschleunigung der Polymerisation bis fast zur vollständigen Umwandlung eintreten; in solchen Fällen ist die „dead-end"-Theorie nicht anwendbar. Daten für die Blockpolymerisation von Styrol bei verschiedenen Temperaturen mit 2,2-Azobisisobutyronitril als Initiator zeigen sowohl die Anwendbarkeit der „dead-end"-Theorie auf kinetische Messungen, als auch ihre durch den Gel-Effekt gezogenen Grenzen. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Turska, E., J. Kroh u. *J. Wiśniewski* (Poln. Akad. d. Wiss., Inst. f. physikal.-Chem. der Polymeren, T. H. Łódź, Polen). **Potentialveränderungen während der Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat in Redox-Systemen.** (Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia **1960**, Nr. 28, 27–40.)

Die während der Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat im Redox-System auftretenden Potentialänderungen wurden untersucht. Dabei war Gegenstand der Untersuchungen ein System, in dem sich die oxydierende Substanz in der Monomerphase und die reduzierende in der Wasserphase befanden. Der Ablauf des Polymerisationsprozesses wurde durch Bestimmung der UV-Absorption verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß die Potentialkurven und die auf Grund von Absorptionsmessungen im UV-Licht erhaltenen Monomer-Umsatzkurven einen analogen Charakter zeigen. Die statistische Analyse der Ergebnisse der Potential- und Absorptionsmessungen führte zu einer linearen Regressionsfunktion, mit deren Hilfe auf Grund von Potentialmessungen die Absorption und damit der Umsatzgrad bestimmt werden können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Kienow, S. (Didier-Werke, Wiesbaden), *G. Pfefferkorn* (Abt. f. mediz. Elektronenmikrosk. d. Univ. Münster) und *H. Urban* (Inst. f. Steine u. Erden, Bergakad. Clausthal). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Ultramikrotomschnitten von Mullit mit Einlagerung von Eisenoxiden.** (Naturwiss. **47**, 322, 1960.)

Mit Diamantmesser wird unter Schneidenwinkel von 60° auch härteres Material als bisher geschnitten, das allerdings aus Aggregaten hohler Einzelnadeln (und eingelagerten Eisenoxiden) aufgebaut ist. – Vgl. auch die Mitteilung über gelungene Ultramikrotomierungen von Ziegeln durch *Pfefferkorn, Ohnemüller* und *Urban*, ebend. 322 bis 323. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Bancher, E., J. Hölzl und *J. Klima* (Inst. f. Bot., techn. Mikrosk. und organ. Rohstoffl. der T. H. Wien). **Licht- und elektronenmikroskopische Beobachtungen an der Kutikula der Zwiebelschuppe von Allium cepa.** (Protoplasma **52**, 247–259, 1960.)

Die optisch isotrope Kutikula kann durch orientierte Wachsauflagerung, besonders an der äußeren Oberhaut, negativ doppelbrechend sein. Für die vermuteten Dünnstellen an den bei den antiklinen Zellgrenzen auftretenden Tröpfchen werden elektronenmikroskopisch keine Hinweise gefunden, es findet sich lediglich eine deutliche Längsorientierung der Bauelemente. Von innen sieht die Kutikula körnig, von außen schollig aus oder zeigt schichtenförmige Adkrusten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berry, R. E. und *D. F. Mayer* (Dept. of Agricult. Chem., Univ. of Missouri, Columbia, Mo., USA). **Das histon-ähnliche basische Protein von Rinder-Spermatozoen.** (Expt. Cell Res. **20**, 116 bis 126, 1960.)

Zweidimensionale Papierchromatographie (Butanol/Äthanol/Wasser 5:15:2 bzw. Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5) der Eiweißhydrolysate ergibt wie Papierelektrophorese und elektrochromatographische Versuche das Vorkommen von Histonen analog jenen der Thymusdrüse des Kalbes, wenn auch größere Heterogenität.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Edelman, I. S. u. *W. P. Bryan* (Gates and Crellin Labors. of Chem. of the California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die Dissoziation von Antigen-Antikörper-Niederschlägen in Alkalichloridlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1491 bis 1494, 1960.)

Die Dissoziation von Antigen-Antikörper-Niederschlägen wurde in Alkalichloridlösungen durch Messung der Löslichkeit von spezifischen Niederschlägen von gereinigtem Rinder-Serumalbumin und Kaninchen-Antirinder-Serumalbumin in Lösungen von LiCl, NaCl, KCl und CsCl in einem 0,08 bis 1,6 molaren Konzentrationsbereich untersucht. Bei elektrolytischen Aktivitäten unterhalb von 0,25 hat die Löslichkeit des Niederschlages bei einer gegebenen Aktivität die Reihenfolge CsCl > KCl > NaCl > LiCl. Oberhalb einer Aktivität von 0,25 werden hiervon abweichende Ergebnisse erhalten. Die Reihenfolge der Ergebnisse unterhalb der Aktivität von 0,25 läßt sich am besten erklären durch die Wechselwirkung der hydratisierten Kationen mit negativen Bereichen, die in die Antigen-Antikörper-Bindungen eingreifen.

W. Eisenmann (Würzburg)

Höfler, K. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Meiosomen und Grundplasma.** (Protoplasma **52**, 295–305, 1960.)

Ausgehend von der kolloiden Gliederung in diperse Phase und Dispersionsmittel wird in dem Sammelbericht eine *terminologische* Klärung der Komponenten pflanzlicher Zellen, insbesondere des Protoplasmas, versucht, indem den Organellen und den leblosen Inhaltskörpern das Hyaloplasma gegenübergestellt und dieses in das endoplasmatische Reticulum und die extracisternale Phase (cytoplasmatische Matrix) aus Meiosomen und Grundplasma gegliedert wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hotz, G. u. *A. Müller* (Inst. f. Strahlenbiol., Kernforsch.-Zentrum, Karlsruhe). **Cysteinschutz und Sauerstoffeinfluß bei suspendierten T-Phagen unter Röntgenbestrahlung.** (Z. Naturforschg. **15b**, 450–452, 1960.)

In Bouillon suspendierte Coliphagen der Stämme T 1, T 2 und T 7 wurden durch Röntgenstrahlen inaktiviert. Die Wirkung von Cystein und Sauerstoffausschluß auf den Schutz der Phagen wurde untersucht. Bei den drei Phagenstämmen trat Hyperschutz durch Cystein ein, nicht jedoch durch Sauerstoffausschluß. Keine dieser Phagen zeigte eine deutliche Abnahme der Strahlenempfindlichkeit bei Sauerstoffausschluß, während der Hyperschutz im Falle von T 1 und T 7, nicht jedoch bei T 2 durch Luft stark beeinflußt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hunter, R. J. (Dept. of physic. Chem., Univ., Sydney, Australien). **Konstanz der Dichte der Oberflächenladung bei Erythrocyten vom Menschen bei verschiedenen Ionenstärken.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 308–312, 1960.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit der roten Blutzellen des Menschen wurde im Ionenstärke-Bereich von 0,172 bis 0,0043 g-Ion/l gemessen. In diesem Intervall erwies sich die Dichte der Oberflächenladung als konstant und betrug —3280 ESE/cm². Nach der Gleichung von *Gorin* wurde als mittlerer Radius der Gegenionen 2,67 Å bestimmt. Die Analyse der verschiedenen, zur Berechnung der Oberflächenladungsdichte aus Messungen der elektrischen Beweglichkeit bekannten Gleichungen ergibt, daß für Teilchen dieses Typus die modifizierte *Gorin*-Gleichung für die Beweglichkeit einer geladenen Kugel das beste Ergebnis liefert. Die Fehlermöglichkeiten früherer Bestimmungen unter Verwendung von $Cu/CuSO_4$-Elektroden bei Bestimmungen der Oberflächenladungsdichte von Proteinen, besonders bei geringen Ionenstärken, werden diskutiert. Es ergaben sich keinerlei Hinweise für das Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche bei Teilchen mit Radius unterhalb 0,3 μ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klebanoff, S. J. (Dept. of Pathol. Chem., Univ. Toronto, Canada). **Der Strahleneinfluß auf den Glutathion-Stoffwechsel intakter Erythrocyten in vitro.** (J. Gen. Physiol. **41**, 725–736, 1958.)

Durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf intakte ausgewachsene Erythrocyten in physiologischer NaCl-Lösung wird die Glyoxalase-Aktivität der Zellen infolge Abnahme des Gehalts an reduziertem Glutathion inhibiert, wobei wahrscheinlich ein indirekter Strahleneinfluß über Bildung freier Radikale im wäßrigen Medium vorliegt. Der Effekt ist geringer bei Erniedrigung der O_2-Spannung oder Zusatz von Katalase, Methylglyoxal, Plasma, Adenosin, Inosin, Glucose oder einer Reihe anderer Zucker vor der Bestrahlung. In gewissem Umfange wird das Glyoxalase-System auch bei Zusatz von Plasma, Adenosin, Inosin oder Glucose unmittelbar nach der Bestrahlung reaktiviert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klebanoff, S. J. (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N. Y., USA; Univ. Toronto, Canada). **Die Beteiligung von Wasserstoffperoxyd an der Inhibierung der Glyoxalase-Aktivität von intakten Erythrocyten durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.** (J. Gen. Physiol. **41**, 737–753, 1958.)

Bei Zusatz von intakten Erythrocyten zu mit 150 oder 225 kr bestrahlter physiologischer NaCl-Lösung sinkt die Glyoxalaseaktivität der Zellen ab. Diese Inhibierung tritt nicht ein, wenn die bestrahlte NaCl-Lösung vor Zusatz der Zellen mit Katalase inkubiert war; sie läßt sich durch Zusatz von Plasma, Glucose, Adenosin und Inosin zur Zellensuspension aufheben. In gleicher Weise wie Bestrahlung wirkt auch Zusatz von H_2O_2 zur Erythrocyten-Suspension hinsichtlich der Inhibierung der Glyoxalase. Die Inaktivierung des Enzyms läßt sich durch Plasma, Glucose, Adenosin, Inosin und Methylglyoxal verhindern und auch wieder weitgehend rückgängig machen. Wird H_2O_2 im Medium kontinuierlich in geringe Konzentrationen durch Enzymsysteme, wie Harnsäure/Uricase oder Glucose/Glucose-Oxydase erzeugt, so ist die Inhibierungswirkung auf Glyoxalase größer als bei Zusatz von H_2O_2 von außen. Die Inhibierung mittels H_2O_2-produzierenden Enzymsystemen wird durch Katalase, Plasma, Glucose und Methylglyoxal abgeschwächt, in geringem Ausmaß durch Adenosin und Inosin, wird aber durch NaN_3 verstärkt. Aus der analogen toxischen Wirkung von H_2O_2 und ionisierender Strahlung gegenüber Erythrocyten wird auf gleiche Elementarprozesse geschlossen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Liener, I. E. (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Chromatographische Untersuchungen über Trypsin, Trypsinogen und den Aktivierungsprozeß.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 216–291, 1960.)

Kristallisierte Präparate von Trypsin und Trypsinogen wurden an Carboxymethylcellulose bei $p_H = 3{,}2$ nach der Methode der Gradientenelutierung bei ansteigender Salzkonzentration chromatographiert. Dabei zeigte es sich, daß das kristalline Trypsin eine inerte Komponente enthält, die bei $p_H = 8$ durch 0,05 m—$CaCl_2$-Lösung ausgefällt werden konnte. Auf diese Weise gelang die Isolierung eines chromatographisch homogenen Trypsins. Die chromatographische Untersuchung der autokatalytischen Aktivierung des Trypsinogens bei Gegenwart und Abwesenheit von Ca-Ionen läßt vermuten, daß dieses inerte Protein wahrscheinlich die Folge der Aktivierung bei Abwesenheit von Ca-Ionen ist. Es ließ sich außerdem zeigen, daß sich diese chromatographische Technik auch für die Gewinnung von Trypsinogen in größerem Maßstab ausnützen läßt, wobei dieses nur relativ geringen Trypsinogengehalt hat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lowenstein, L. M. (Dept. of Human Anat., Univ. of Oxford, Engl.). **Albuminwirkung auf osmotische Hämolyse.** (Expt. Cell Res. **20**, 56–65, 1960.)

In Lösungen von gleichem p_H-Wert und gleicher Molarität nimmt der Hämolysegrad mit wachsenden Albuminzusätzen der osmotischen Lösungen zu, während bei konstantem p_H und Albumingehalt die Veränderung der Molarität und bei Konstanz von Albumingehalt und Molarität die p_H-Änderung in weiten Grenzen (letzteres bis hinunter zu p_H 5,7) ausbleiben. Deutung der Befunde auf Grund der osmotischen Theorie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mukherji, A. u. *J. Chatterji* (Central Drug Res. Inst. Lucknow, Indien). **Biochemische Veränderungen in mit ultraviolettem Licht bestrahlten Bakterien.** (J. Indian Chem. Soc. **37**, 121–124, 1960.)

Die Bestrahlung bestimmter gram-negativer Mikroorganismen mit UV-Licht in subletalen Dosen führte zu beträchtlichen Veränderungen der biochemischen Eigenschaften. Im allgemeinen werden die Methylrot-Reaktion und die Indol-Bildung stärker: bestrahltes *Shigella sonnei* und *Pseudomonas pyocyaneus* bilden Indol. Citratverbrauch, *Voges-Proskauer*-Reaktion und die Nitratreduktion werden geringer. In den meisten Organismen wird die Fermentwirkung hinsichtlich Zuckern und Alkoholen verändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakazawa, S. (Biol. Dept., Yamagata Univ., Yamagata, Japan). **Wesen der protoplasmatischen Polarität.** (Protoplasma **52**, 274–294, 1960.)

Der Sammelbericht diskutiert zahlreiche Untersuchungen zur Natur der Polarität als fundamentaler Eigenschaft des Protoplasmas durch Betrachten von Kernen und Genen, elektrischen Feldern, der endoplasmatischen Struktur und des Rindenplasmas, der Hypothese von *A. M. Turing* (Phil. Trans. Roy. Soc. London B **237**, 37, 1952). über den Ursprung der Heterogenität und jener von *C. W. Wardlaw* (New Phytol. **54**, 39, 1955) über spezifische Differenzierungsmuster und der molekularen Ökologie. Als morphogenetische Polarität gilt der Ablauf der Morphogenese in spezifischer Orientierung, wobei zu der Lokalisierung der morphogenetischen Substanz in bestimmten Regionen Differenzierungsprozesse hinzutreten, deren Gradienten durch die Polarität hervorgerufen werden, die im Zusammenspiel von polaren Molekeln im Rindenkörper mit ihrer spiraligen Aufwindung um die Achse bestehen soll.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Parker, J. (William B. Greeley Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Jahreszeitliche Veränderungen in der physikalischen Natur der Rinden-Siebparenchymzellen von Pinus strobus.** (Protoplasma **52**, 223–229, 1960.)

Die Unterschiede zwischen Sommer und Winter betreffen die Aggregation mit Vitalfarbstoffen, die Gelbildung des Vakuoms, die Fluidität des Cytoplasmas (Plasmolyseverhalten und Stärkesedimentation), die Koagulation des Plasmas und dessen Speicherungsverhalten für Bromphenolblau.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schiffman, G., E. A. Kabat u. *S. Leskowitz* (Depts. of Microbiol. and Neurol., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Immunochemische Untersuchungen über Blutgruppen. 24. Mitt.: Einige Oligosaccharide, die aus Dialysaten nach milder Säurehydrolyse von Substanzen der Humanblutgruppe B, die aus dem Ausfluß einer Eierstockzyste stammen, isoliert wurden.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1122–1127, 1960.)

Eine aus dem schleimartigen Ausfluß einer Eierstockzyste gewonnene Substanz der Blutgruppe B wurde bei p_H 1,6 und 100° während 2 Stunden hydrolysiert und dialysiert. Das Dialysat wurde durch Säulenchromatographie an Tierkohle fraktioniert, wobei fünf Fucose-enthaltende Oligosaccharide erhalten wurden. Die Ermittlung der Strukturen dieser Substanzen erfolgte aus der Analyse, dem Verhalten bei der Oxydation mit Natriumperjodat vor und nach der Reduktion mit Natriumborhydrid, der Reaktion mit Triphenyltetrazoliumchlorid und der optischen Aktivität. Es sind dies: 1. Fucosyl-(1–6)-galactose, 2. Fucosyl-

galactose, 3. Fucosyl-(1–3)-fucose, 4. Fucosyl-galactosyl-(1–3)-N-acetylglucosamin, 5. Fucosyl-fucosyl-(1–3)-N-acetylglucosamin. Keine der isolierten Substanzen war so aktiv in der Hemmung der B-Anti-B-Fällung wie Galactinol oder Melibiose, zwei der wirksamsten der gebräuchlichen Hemmstoffe. 2,6% der Gesamtfucose im Dialysat war frei. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Soroj, S., E. M. Young und *Ph. L. Fettermann* (The Inst. f. Cancer Res., Philadelphia, Pa., USA). **Elektrophoretische Verteilung von Derivaten des an lösliches Protein der lebenden Rattenleber gebundenen 2-Acetyl-aminofluoren-9-^{14}C.** (Expt. Cell Res. **20**, 253–255, 1960.)

Fraktionierung der Eiweiße an einer elektrophoretischen Cellulosesäule nach *Porath* in Veronal-Chloridpuffer, ihre Präzipitation mit Trichloressigsäure und Waschung mit Natriumacetat-Essigsäurepuffer um p_H 5, Extraktion mit 95% Äthanol, Trocknung über H_2SO_4 und Verbrennung mit KJO_3 + Chromsäuremischung. Die Verteilung des ^{14}C zeigt, daß alle elektrophoretisch feststellbaren löslichen Leberproteine eine bedeutende Menge des krebserzeugenden Metaboliten enthalten und 3 Untergruppen der Proteine durch bestimmte Kurvenmaxima gekennzeichnet sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Strugger, S. und *L. Kriger* (Botan. Inst. d. Univ. Münster). **Untersuchungen über die Struktur der Plastiden etiolierter Pflanzen.** (Protoplasma **52**, 230–246, 1960.)

Nach den neben lichtmikroskopischen einhergehenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen finden sich in etiolierten Zellen nur proplastidische Elemente mit doppelter Grenzschicht, in deren lockerem Stroma ein dichtes, schwach lamellares Primärgranum eingebettet ist. Der Zustand kann nur als Dunkelhemmung des Differenzierungswachstums der Proplastiden gedeutet werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Umrath, K. (Zool. Inst. d. Univ. Graz). **Durch Elektrolytverschiebungen im Zellinnern ausgelöste Veränderungen der elektrischen Spannung am Plasmalemma von Nitella mucronata.** (Protoplasma **52**, 212–222, 1960.)

Die Elektrolytverschiebung im Zellinnern wird an den in genügend konzentrierten KCl-Lösungen liegenden Zellen durch einseitigen Zuckerzusatz hervorgerufen; so kommt es auf der der Zuckerwirkung zugekehrten Seite der Versuchsschalen zu Zunahme, auf der abgekehrten zu Abnahme der Spannung (*W. J. V. Osterhout*, J. Gen. Physiol. **37**, 423, 1954). An den Nitella-Zellen wird hier ergänzend eine Kompensation durch Gegenregulation beschrieben. Die Spannung wird auf einen Elektrolyteffekt am vorwiegend kationenpermeablen Plasmalemma und eine weitere Komponente durch elektrisch polare, orientiert eingebaute Molekeln zurückgeführt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Url, W. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Rosettensystrophe an Thioharnstoff-Zucker-Mischlösungen.** (Protoplasma **52**, 260–273, 1960.)

Hypertonische Konzentrationen des Thioharnstoffs schädigen Zellen der Innenepidermis von Allium-Zwiebeln, hypotonische bewirken teilweise Sammlung des Plasmas um den Kern, zusammen mit knapp hypertonischen Konzentrationen von Traubenzucker in 1–1½ Std. eine rosettenförmige Ballung des Plasmas um den Kern. Zugleich werden dabei die Vakuolen nur von einer Plasmagrenzschicht umspannt und damit Untersuchungen ihrer Permeabilität besonders zugängig.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Yoshida, M., M. Fujii, Z. Nikuni u. *B. Maruo* (—). **Das appositive Wachsen von Stärkekörnern in Bohnen nach den Aussagen von Autoradiogrammen.** (Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. **15**, 209–213, 1958.)

Das Wachsen der Reserve-Stärkekörner wurde an zwei zeitweise in radiaoktiv markierter CO_2-Atmosphäre gezogenen Bohnensorten (Phaseolus vulgaris und Phaseolus angularis) durch Kombination von Ultradünnschnitten und Emulsionsstreifen-Autoradiographie verfolgt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Stärkekörner durch schichtenweise Ablagerung (Apposition) der Stärke entstanden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber / Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. 9. Mitt.: Struktur der adsorbierten Schichten von Dodecylaminchlorid.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 879–881, 1960.)

Die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschicht wurden an der Grenzfläche Quecksilber/Dodecylaminchlorid (DAC) bestimmt. Natriumchlorid wurde im Überschuß als Trägerelektrolyt zugesetzt. Der p_H-Wert der Lösung betrug etwa 6.0. Bei der Konzentration $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ n des DAC traten deutlich zwei Desorptionsspitzen auf. Diese Spitzen, die bei Zusatz kleiner Mengen von HCl verschwanden, entstehen wahrscheinlich durch die Desorption der Dodecylaminmoleküle als Folge der Hydrolyse. Wird die Lösung gepuffert, so lassen sich die Spitzen selbst unter Sättigungsbedingungen nicht beobachten (p_H = 6,8). Die Konzentrationsabhängigkeit der Form der Kurve der Differentialkapazität in Abhängigkeit von der Spannung ist sehr kompliziert; sie wird diskutiert unter Heranziehung früherer Ergebnisse.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dodd, C. G. (The Pure Oil Co. and Univ. of Oklahoma, Norman, Okla., USA). **Die rheologischen Eigenschaften von Filmen an Grenzflächen zwischen rohem Erdöl und Wasser.** (J. Physic. Chem. **64**, 544–550, 1960.)

Mit einem im einzelnen beschriebenen Grenzflächenviskosimeter werden die rheologischen Eigenschaften der Filme, die sich an der Grenzfläche zwischen Erdöl und Wasser bzw. neutralen oder alkalischen Salzlösungen bilden, untersucht. Dabei werden interessante zeitabhängige Thixotropieerscheinungen beobachtet. Die Thixotropie verschwindet weitgehend bei Anwesenheit von Alkali im Wasser oder nach dem Auswaschen des Öls mit Alkali. Das dürfte damit zusammenhängen, daß die rheologischen Eigenschaften der Filme weitgehend durch die Anwesenheit von Naphthensäuren bestimmt werden. Die Thixotropie wird durch nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe, wie sie für die Erdölflotation gebraucht werden, aufgehoben. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der kolloiden Struktur des rohen Erdöls diskutiert. *H. Lange* (Düsseldorf)

Meffroy-Biget (Lab. de chimie macromol., C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise, Frankreich). **Bildungsweise und Struktur von Filmen aus Makropolymeren. Anwendung auf Nitrocellulose.** (J. chim. phys. physico-chim. biol. **56**, 35 bis 40, 1959.)

An mittels Dreiecksfraktionierung gewonnenen Fraktionen gleicher Heteromolekularität von Nitrocellulose wurden die Einflüsse von Trocknungsgeschwindigkeit, Lösungsmittel und Weichmacher (Butylphthalat) auf die Struktur von Filmen durch Messung der Zerreißspannung verfolgt. Im Gegensatz zur Trocknungsgeschwindigkeit wirkte sich die Art des Lösungsmittels (untersucht mit Aceton, Amylacetat und Äthylglykol) zwischen 5 und 15% auf die Meßwerte aus. Der für die Zerreißspannung 0 extrapolierte Wert der intrinsic Viskosität ist charakteristisch für das einzelne System Nitrocellulose-Lösungsmittel. Es zeigte sich, daß die mechanischen Eigenschaften der Filme in dieser Reihenfolge der Systeme zunahmen: Aceton + Butylphthalat < Aceton < Amylacetat < Äthylglykol. Weiterhin war deutlich zu erkennen, daß der Plastifizierungseffekt durch das niedrigmolekulare Lösungsmittel nicht allein für die Unterschiede im mechanischen Verhalten der Filme bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel verantwortlich sein kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Atsuta-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über die Porenstruktur von Aktivkohle. 8. Mitt.: Die Änderung der Porengrößen-Verteilung.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 870 bis 874, 1960.)

Adsorbentien mit unterschiedlichen Porengrößenverteilungen wurden hergestellt durch Behandlung von Zuckerkohle mit Vinylchlorid-Polymer in verschiedenem Umfange. Diskutiert werden das charakteristische Verhalten dieser Adsorbentien bei der Adsorption von n-Monocarboxylsäure, Benzol und n-Heptan, ferner die „Sieb-Koeffizienten" und die *Dubinin*-Gleichung für die Adsorptionsisothermen der Dämpfe auf Aktivkohle. Dabei konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: (1) Die Verteilungen der Porengrößen bei den untersuchten Adsorbentien sind tri-dispers. (2) Es zeigte sich, daß die Maxima in der Porengrößenverteilung nach der Hochdruck-Quecksilber-Methode und der Methode der isothermischen Benzoladsorption ziemlich verschieden liegen. (3) Einige Fälle ergaben sich in Übereinstimmung mit der Formel von *Dubinin*, andere wichen dagegen ab. Diese Divergenz in der Adsorption läßt sich auf das Verhältnis zwischen der Größe der Molekel des Adsorbats zur Porengröße im Adsorbens zurückführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Atsuta-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über die Porenstruktur von Aktivkohle. 9. Mitt.: Die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Benzoylperoxyd in einem Isopropylalkoholmedium.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 1007 bis 1011, 1960.)

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoylperoxyd wurde im Temperaturintervall von 0° bis 40° bei Gegenwart von Zuckerkohlen und handelsüblichen Aktivkohlen untersucht. Die verwendeten Kohlen wiesen dabei erhebliche Strukturunterschiede auf. Dabei ergab sich, daß in manchen Fällen rein physikalische Adsorption des Benzoylperoxyds auftrat, in anderen dagegen trat chemische Reaktion ein. In letzteren Fällen war die Kohlenoberfläche größer, und es war Bildung von Benzoesäure aus dem Benzoylperoxyd im geprüften Temperaturintervall festzustellen. Anscheinend wird Isopropylalkohol durch die Kohlen katalytisch zersetzt, wobei schnelle Reaktion mit dem Benzoylperoxyd unter Bildung der Säure eintritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Brooks, C. S. (Shell Development Comp., Exploration and Prod. Res. Div., Houston, Tex., USA). **Freie Immersionsenergie für Tonmineralien in Wasser, Äthanol und n-Heptan.** (J. Physic. Chem. **64**, 532–537, 1960.)

Aus den Sorptionsisothermen von Wasser, Äthanol und n-Heptan an verschiedenen Tonmineralien – Pyrophyllit, Kaolinit, Illit, Montmorillonit – wurden mit Hilfe der *Gibbs*schen Adsorptionsgleichung die freien Energien ΔF_V für die Adsorption und die Immersion berechnet. In den Fällen, wo Sorptionshysterese auftrat, wurden die Desorptionsisothermen verwendet. Schwierigkeiten ergaben sich bei der Ermittlung der zugänglichen spezifischen Oberfläche. Auch hier wurden die Desorptionsisothermen zugrunde gelegt. Die zugängliche Oberfläche eines gegebenen Tons ist für polare Stoffe größer als für unpolare. Sie hängt auch von der vorher angewendeten Entwässerungstemperatur ab. Die Unterschiede sind bei Montmorillonit stärker ausgeprägt als bei den anderen Tonmineralien. ΔF_V nimmt in der Reihe n-Heptan-Äthanol-Wasser, d. h. in der Reihenfolge steigender Polarität, zu. Die für die Tone gefundenen ΔF_V-Werte sind größer als für Quarz. Das wird auf die höhere Wechselwirkungsenergie des Hydratwassers am austauschbaren Kation zurückgeführt. Aus dem Überschuß von ΔF_V für Ton gegenüber dem Wert für Quarz kann die freie Hydratationsenergie pro Äquivalent des austauschbaren Kations berechnet werden. Die so erhaltenen Werte sind für Illit mit Ca als austauschbarem Kation größer als mit Na. Sie sind mit entsprechenden an Kationenaustauscherharzen gefundenen Werten vergleichbar. Weitere Erkenntnisse werden gewonnen, wenn man ΔF_V nicht auf die spezifische Oberfläche, sondern auf die Austauschkapazität bezieht. Unter der Voraussetzung, daß die Hydratation bei den Harzen ausschließlich auf das austauschfähige Kation zurückzuführen ist und daß die Hydratationsenergie am Harz und am Ton gleich groß sind, ergibt sich, daß bei den Tonen das austauschbare Kation an $^1/_5$ bis $^1/_3$ der gesamten freien Hydratationsenergie beteiligt ist. Bei Montmorillonit ist ein beträchtlicher Teil der Austauschplätze für die Adsorption des Wassers unzugänglich.

H. Lange (Düsseldorf)

Craig, R. G., G. C. Berry und *F. A. Peyton* School of Dentistry, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Benetzung von Polymethylmethacrylat und Polystyrol durch Wasser und Speichel.** (J. Physic. Chem. **64**, 541–543, 1960.)

An den beiden in der Überschrift genannten Kunststoffen, die in der zahnärztlichen Technik eine Rolle spielen, wurden die Randwinkel ϑ_a für vorrückende und ϑ_r für zurückweichende Flüssigkeit von reinem Wasser und von menschlichem Speichel gemessen. ϑ_a ist für Speichel etwas ge-

ringer als für Wasser. Bei ϑ_r ist der Unterschied bedeutend größer. Während ϑ_r für Wasser an Polymethylmethacrylat 50° und an Polystyrol 64° beträgt, ist für Speichel an beiden Materialien $\vartheta_r = 0$. Pigmente oder Mattierungsmittel in den Kunststoffen haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Benetzbarkeit. Wenn die Kunststoffproben vor der Randwinkelmessung 48 Stunden in Speichel aufbewahrt und dann oberflächlich mit Wasser gewaschen waren, ergab sich auch für Wasser $\vartheta_r = 0$. Weiterhin wurde die Kraft gemessen, die notwendig ist, um eine ebene Fläche des Kunststoffes von einer Glasplatte abzureißen, wenn sich zwischen beiden ein Film von Wasser oder Speichel befindet. Die gefundenen Werte stimmten mit den aus der Theorie der Kapillarität berechneten überein. *H. Lange* (Düsseldorf)

Gasser, C. G. u. *J. J. Kipling* (Dept. of Chem., Univ., Hull, Großbritannien). **Die Adsorption aus Flüssigkeitsgemischen an festen Oberflächen.** (J. Physic. Chem. **64**, 710–715, 1960.)

Die Stabilisierung von Dispersionen fester Körper in Flüssigkeiten hängt gewöhnlich von der Adsorption eines gelösten Stoffes an der Grenzfläche ab. Das adsorbierte Material kann zwar ionischen Charakter besitzen, aber auch viele Fälle, in denen nichtionische Substanzen (Polyvinylpyrrolidon, alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe) und Stoffe mit nur kleinen ionisierten Anteilen auftreten, spielen eine entscheidende Rolle. Zur Untersuchung der Adsorption scheinen mindestens vier Faktoren von großem Einfluß zu sein: 1. Die Dicke des adsorbierten Filmes; 2. die Orientierung der adsorbierten Moleküle; 3. die Polarität der festen Oberfläche und 4. die Wechselwirkung zwischen den flüssigen Komponenten. Diese Faktoren sind auch von Einfluß, wenn man Untersuchungen zur Stabilisierung von Dispersionen anstellt. Die Adsorption an Holzkohle wird daraufhin untersucht, indem man Mischungen von Benzol mit je einem der niederen aliphatischen Alkohole zusetzt. Die Adsorption kann folgendermaßen interpretiert werden: Sie ist an eine Monoschicht geknüpft, wobei die Alkoholmoleküle mit ihrer Hauptachse parallel zur Oberfläche der festen Phase adsorbiert werden. Sie wird durch die Wechselwirkung zwischen den flüssigen Komponenten ebenso stark beeinflußt wie durch die überaus starke Wechselwirkung zwischen den Alkoholmolekülen und den Oxydkomplexen an der adsorbierenden Oberfläche. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Gilliland, E. R. u. *E. B. Gotoff* (Chemical Engineering Dept., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Die Adsorption heterogener Polymerer im Gleichgewicht.** (J. Physic. Chem. **64**, 407–410, 1960.)

Die Adsorption von Polymeren an festen Stoffen spielt eine entscheidende Rolle bei der Verfestigung von Füllstoffen und Adhäsionsfragen. In einem Fall wurde festgestellt, daß die Adsorption bei höherem Molekulargewicht so bevorzugt wird, daß sie sogar zur Ermittlung zuverlässiger Molekulargewichtsverteilungskurven herangezogen werden kann. Hier soll nun ein theoretischer Ausdruck für die Adsorption heterogener Polymeren gesucht werden, der an die Vorarbeiten von *Simha* über homogene Polymere anschließt.

Die Anziehungsenergie, die im adsorbierten polymeren Molekül an die Oberfläche bindet, entspricht der Adsorptionswärme. Zusätzlich wirkt ein Entropieeffekt auf das Molekül ein. Hohe Adsorptionswärmen und niedrige Lösungswärmen fördern die bevorzugte Adsorption von Typen des hohen Molekulargewichts. Durch Rückführung der Isothermen auf die Verhältnisse bei homogenen Polymeren zeigen diese Gleichungen, daß bei niederen Konzentrationen die adsorbierte Menge proportional der Lösungskonzentration ist. Erst bei höheren Konzentrationen wird die Asymptote erreicht, welche bei höheren Molekulargewichten schon früher erreicht wird. Normalerweise sollte die Adsorption mit der Temperatur sinken, jedoch kann auch das Gegenteil der Fall sein. In der vorliegenden Arbeit wird ein Vorschlag für die entsprechenden Mechanismen gemacht. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Hodek, J. u. *Juliš* (Inst. f. physikal. Chem., T. H. f. Chem., Praha, ČSR). **Adsorptionsgleichgewichte. 4. Mitt.: Studium der Eigenschaften von Aktivkohle nach dem Verfahren der Adsorption aus der Gasphase.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1545–1551, 1960.)

An Proben von Aktivkohle verschiedener Herkunft wurden die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxyd bei —79° aufgenommen. Der Strukturtypus der Kohle sowie die dem gegebenen Typus zugehörigen Konstanten und das Grenzvolumen des Adsorptionsraumes wurden nach *Dubinin* bestimmt, außerdem wurde die spezifische Oberfläche nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Aus den Versuchsergebnissen wurden die Grenzen der zur Charakterisierung der Eigenschaften von Aktivkohle vorgeschlagenen Beziehungen festgesetzt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Isemura, T., S. Ikeda u. *T. Yamashita* (—). **Oberflächenchemie der synthetischen Polypeptide Poly-L-tyrosin, Poly-L-prolin und Poly-L-prolyl-L-leucylglycin.** (Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. **15**, 167–172, 1958.)

Die Oberflächenfilme von Poly-L-tyrosin (ausgebreitet aus Lösung in Pyridin-Isopropanol-Gemisch [1 : 1]), Poly-L-prolin (aus Lösung in 50%igem Isopropanol) und Poly-L-prolyl-L-leucylglycin (aus Lösung in Dichloressigsäure-Benzol-Gemisch [1 : 4]) wurden durch Messung von Oberflächen- und Grenzflächendrucken und -Potentialen für die Grenzfläche Luft/Wasser und Öl/Wasser untersucht. Bei Poly-L-tyrosin erwies sich dabei die pro Monomeren-Rest ausgefüllte Fläche an der Grenzfläche Luft/Wasser als stark empfindlich gegenüber dem p_H der wäßrigen Phase (ist wesentlich größer im alkalischen Bereich als im sauren), was durch das Vorliegen geknäuelter Poly-L-tyrosin-Molekeln über saurer Subphase infolge starker H-Bindungen der phenolischen OH-Gruppe erklärt wird, die infolge Ionisierung dieser Gruppe bei alkalischer Subphase gespalten werden. Die Filmbildung des Poly-L-prolin erfolgt in seiner rechtsdrehenden, wenig – aber doch merklich – wasserlöslichen Poly-L-tyrosin-Konfiguration; die Dehnung der Filme unter hohen Oberflächendrucken ist wahrscheinlich mit Umwandlung in die linksdrehende, gut wasserlösliche Poly-L-prolin-Konfiguration verbunden und wegen Fehlens von H-Bindungen leicht möglich. Poly-L-prolyl-L-leucylglycin gibt bereits beim Ausbreiten auf Luft/Wasser-Grenzfläche ziemlich gedehnte Filme, was durch eine besondere Kettenkonfiguration bedingt sein soll, die diskutiert wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ishida, K. (Lab. of Industr. Inorgan. Chem., Tokyo Inst. of Technol., Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Eine Wahrscheinlichkeitsnäherung für den Adsorptionsprozeß.** (J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. **81**, 524–529, 1960.)

Die stochastischen Gleichungen für die Adsorptionsprozesse in monomolekularer und polymolkularer Schicht wurden unter Anwendung der Theorie für den zeitweilig homogenen *Markov*-Prozeß abgeleitet. Die aus solchen stochastischen Gleichungen abgeleiteten Ausdrücke entsprechen weitgehend den durch die gewöhnlichen deterministischen Gleichungen erhaltenen. Es ließ sich im besonderen zeigen, daß im Fall des Adsorption/Desorptionsprozesses bei monomolekularer Schicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anzahl der adsorbierten Molekeln die Form einer binomialen Verteilung annimmt. Die Schwankung in der Zahl der adsorbierten Molekeln bei *Langmuir*-Adsorption im Gleichgewichtszustand wird vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kazi, H. u. *C. M. Desai* (Chem. Dept., M.T.B.-Coll., Surat, Indien). **Anomale Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten mit empfindlicher Wasserstoffbindungs-Struktur und ihre Bedeutung.** (J. Indian Chem. Soc. **37**, 35–39, 1960.)

Die Werte der Grenzflächenspannung von solchen Flüssigkeiten, wie z. B. von Amylacetat oder Butylacetat, die eine instabile Wasserstoffbindungs-Struktur besitzen, zeigen bei bestimmten Elektrolytkonzentrationen Maxima oder Minima, wenn sie gegen wäßrige Lösungen von Natriumoleat, Cadmiumjodid, Gemischen aus Cadmiumjodid und Kaliumjodid, Gemischen aus Säuren und Basen, oder Gemischen von Kaliumchromat und Bleinitrat gemessen werden. Flüssigkeiten mit anderer Struktur, wie z. B. Benzol und Hexan, zeigen dieses Verhalten nicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kipling, J. J. u. *R. B. Wilson* (Dept. of Chem. Univ., Hull, Großbritannien). **Die Adsorptionseigenschaften polymerer Kohlen. 1. Mitt.: Vergleichende Daten.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 557 bis 561, 1960.)

Aus synthetischen Polymeren wurden kürzlich von *Dacaz* und *Thomas* Kohlen mit sehr großen Adsorptionskapazitäten für Dämpfe hergestellt. Die aus reinstem Polyvinylidenchlorid hergestellten Kohlen sollen eine ungewöhnlich gleichmäßige Porengröße und somit Molekularsiebcharakter besitzen. Durch Dampfaktivierung kann die ohnehin schon große Adsorptionskapazität noch erhöht werden. Ihre Werte für Wasser und eine Anzahl organischer Substanzen (Äthanol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und α-Pinen) werden verglichen mit den Kapazitäten der Kohlen, die *Saran* aus technischem Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und Kokosschalen hergestellt hat. Die Ergebnisse werden durch die Prozesse, die vermutlich während der Carbonisierung einfacher Polymeren auftreten, interpretiert. Etwa 30 lineare und auch verknüpfte Polymere werden bei 700°–900° verkohlt und die Adsorptionsdaten von Dämpfen tabellarisch aufgeführt. Auch der Einfluß der Dampfaktivierung wird untersucht. Polyvinylidenchlorid unterscheidet sich hierbei von allen anderen Polymeren dadurch, daß bei der Zersetzung kein Teer entsteht, sondern nur stöchiometrische Mengen von Chlorwasserstoff und reiner Kohlenstoff.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kipling, J. J. u. *R. B. Wilson* (Department of Chemistry, The University, Hull, Großbritannien). **Die Adsortionseigenschaften polymerer Kohlen. 2. Mitt.: Bestimmung der Porengröße.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 562–569, 1960.)

Im Anschluß an die Daten über Adsorptionskapazitäten verschiedener Kohlen werden hier die Porengrößen aktivierter Polyvinylidenchloridkohlen angegeben, die etwa 6 Å bis 8 Å betragen und somit als Molekularsiebe eingesetzt werden können. Sie sind zu klein, um die Kapillarkondensation von Wasser zu gestatten, weshalb auch die *Kelvin*-Gleichung für Wasser-Adsorptions-Isothermen nicht anwendbar ist. Die Isothermen entsprechen dem BET-Typus 5 und zeigen Hysterese, ganz im Gegensatz zu den Isothermen, die *Dacay* für die gleiche Kohle angibt. Die Hysterese kann mit der Theorie von *Pierce* und *Smith* erklärt werden, die die Existenz polarer Stellen an der Kohleoberfläche benutzt. Treten nun Isothermen ohne Hysterese bei derselben Kohle auf, so sollte man eine völlige Abwesenheit polarer Stellen vermuten. Die Gestalt der Wasserisothermen hängt also offensichtlich von der Konzentration polarer Atome in der Kohle ab. Eine Isotherme des Typus 1 wurde für die Polyacrylnitrilkohle gefunden. Das Adsorptionsverhalten der polymeren Kohlen hängt mit den schlitzförmigen Porenöffnungen zusammen, während die aus den Adsorptionsdaten von Stickstoff bei tiefen Temperaturen bestimmter Oberflächenwerte zu groß sind, um reell zu sein.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kubokawa, Y. (Dept. of Applied Chem., Coll. of Engng., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai-shi, Osaka, Japan). **Interpretation der Elovich-Gleichung für die Geschwindigkeit der Chemisorption auf der Basis der Oberflächen-Heterogenität.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 734–738, 1960.)

Für die heterogene Oberfläche mit variabler Verteilungsfunktion, bei der die Desorption nicht zu vernachlässigen war, wurden die Adsorptionsgeschwindigkeit abgeleitet und die physikalische Bedeutung der Konstante b in der *Elovich*-Gleichung ermittelt. Es ergab sich, daß in diesem komplizierten Fall die *Elovich*-Gleichung nur näherungsweise in einem begrenzten Bedeckungsintervall anwendbar ist. Die Variation der Konstante b mit Druck- oder Temperatur wurde qualitativ erklärt mittels der Annahme, daß bei Änderungen von Druck oder Temperatur verschiedene Bezirke bedeckt werden und/oder der Beitrag der Desorption bei Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit verändert wird. Die Chemisorption von Wasserstoff an Zinkoxyd und an Chromoxyd-Gel wird diskutiert auf der Basis der gegebenen Interpretation der *Elovich*-Gleichung. Ausgehend von der Oberflächenheterogenität wird gezeigt, daß die Konstante b aus der integrierten Form der *Elovich*-Gleichung keine physikalische Bedeutung hat, wenn die Konstante t_0 eine deutliche Größe haben muß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kubokawa, Y. (Dept. of Applied Chem., Coll. of Engng., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai-shi, Osaka, Japan). **Einfluß von Sauerstoff-Vorbehandlung auf die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd an Zinkoxyd.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 743–747, 1960.)

Der Einfluß einer Sauerstoffbehandlung von Zinkoxyd bei 500° auf die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde unter-

sucht, um die Beziehung zwischen dem Elektronenzustand des Adsorbens und der Chemisorption zu klären. Im Falle der Wasserstoff-Chemisorption wurde die adsorbierte Menge hier schwach reduziert und die Desorptionsgeschwindigkeit blieb praktisch nach der Sauerstoffbehandlung unverändert. Hinsichtlich der Chemisorption von Kohlenmonoxid gab die Sauerstoffbehandlung keinen Effekt. Für diese Fälle wird deshalb geschlossen daß die Chemisorption dieser Gase ziemlich unabhängig vom Elektronenzustand des Zinkoxids ist. Aus der Kombination dieser Schlußfolgerung mit anderen Ergebnissen ist zu erkennen, daß das Modell der Wasserstoffchemisorption von *Morrison* nicht brauchbar ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lange, H. (Henkel & Cie., Düsseldorf). **Beziehungen zwischen der Benetzungsspannung wäßriger Lösungen von grenzflächenaktiven Stoffen oder Schutzkolloiden und ihrem Einfluß auf die Stabilität von Kolloiden.** (J. Physic. Chem. **64**, 538–541, 1960.)

Durch grenzflächenaktive Stoffe und Schutzkolloide können hydrophobe Sole in Wasser selbst bei hohen Elektrolytkonzentrationen, wo die elektrische Abstoßung zwischen den Partikeln im wesentlichen unterdrückt ist, stabilisiert werden. In solchen Fällen ist die Stabilisierung auf die Hydratation der Adsorptionsschicht an den Partikeloberflächen zurückzuführen. Daher ist zu erwarten, daß eine gewisse Parallelität zwischen dem Einfluß solcher Stoffe auf die Solstabilität und auf die Benetzung von Oberflächen aus demselben Material wie dem der Solpartikeln durch Wasser besteht. Diese Erwartung wurde durch Versuche über den Einfluß grenzflächenaktiver Stoffe auf die Benetzungsspannung von Wasser an Paraffin und auf die Stabilität eines Paraffinsols bei hoher Elektrolytkonzentration bestätigt. Im Gegensatz dazu haben makromolekulare Schutzkolloide, die nicht oder nur schwach grenzflächenaktiv sind, zwar eine deutlich stabilisierende Wirkung, üben aber keinen wesentlichen Einfluß auf die Benetzungsspannung aus. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Desorptionsarbeit für solche Schutzkolloide gering ist. Die stabilisierende Wirkung dieser Mittel dürfte damit zusammenhängen, daß die Desorptionsgeschwindigkeit wegen der Größe der Moleküle niedrig ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Misra, S. G. u. *K. C. Srivastava* (Dept. of Chem., Univ. of Allahabad, Indien). **Die Adsorption von Rohrzucker durch Boden, Bentonit und Kaolinit.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **2**, 61–63, 1959.)

Durch Bentonit und Kaolinit wird eine ziemliche Menge von Rohrzucker aus verdünnten Lösungen adsorbiert, wobei Bentonit die stärkere Wirkung zeigt. Während Boden und Kaolinit rund 10% des Rohrzuckergehaltes der Lösung fixieren, sind dies im Falle des Bentonits etwa 50%. Die Adsorption des Rohrzuckers verläuft dabei ähnlich wie die Adsorption von Glucose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Misra, S. G. u. *S. P. Jaiswal* (Chem. Dept., Univ. of Allahabad, Indien). **Untersuchungen der Jodadsorption durch Boden und Kompost.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **3**, 59–63, 1960.)

Aus verdünnten Lösungen von Kaliumjodid und Ammoniumjodid werden die Jodidionen durch Boden und Kompost adsorbiert. Dabei scheint das Adsorptionsvermögen des Komposts größer zu sein. Es wird vermutet, daß die Adsorption vom Kohlenstoffgehalt des Bodens abhängt. Die adsorbierte Menge variiert außerdem mit der Art des Kations. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Newmiller, R. J. u. *R. B. Pontius* (Kodak Res. Labors., Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Die Adsorption photographischer Entwickler an metallischem Silber.** (J. Physic. Chem. **64**, 584 bis 588, 1960.)

Chemische Untersuchungen von *Staude* und *Brauer* mit Chinon an Silber haben die Adsorption des Entwicklers am latenten Bild bearbeitet, während *Sheppard* physikalische Versuche zur Aufklärung katalytischer Einflüsse des Silbers ausgeführt hat. Eine wichtige Rolle im Mechanismus der photographischen Entwicklung spielt die Adsorption des Entwicklers, die stattfinden kann (1) am Silber, (2) am Silberhalogenid oder (3) an beiden gemeinsam. Es wurden deshalb fünf handelsübliche Entwicklersubstanzen untersucht. Für 4 - Amino - 3 - methyl - N - äthyl - N - β - methylsulfonamidoäthyl - anilin, 4 - Amino - 3 - methyl - N,N - diäthylanilin und p-Methylaminophenol wurden bei 20° und 40° Adsorptionsisothermen des *Langmuir*-Typus festgestellt. Für das einfache p-Phenylendiamin wurde ebenfalls eine Adsorption festgestellt, die aber einem anderen Typus entspricht. Überhaupt keine Adsorption am Silber konnte beim Hydrochinon gefunden werden. Während die ersten beiden obengenannten Entwickler mit einer Adsorptionswärme von 12 kcal/Mol adsorbiert wurden, war die Adsorption bei den beiden folgenden schwächer. Entsprechend wurden nur 3 und 6 kcal/Mol registriert. Es werden die Apparaturen zur Entwicklerherstellung und zur Adsorptionsmessung beschrieben, sowie auf allgemeine Möglichkeiten der Adsorptionsmessung bei anderen Substanzen wird hingewiesen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pritchard, J. u. *F. C. Tompkins* (Dept. of Chem. Imperial Coll. of Sci. and Technol., London, Großbritannien). **Messungen des Oberflächenpotentials. Die Adsorption des Wasserstoffs an Metallen der 1b-Gruppe.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 540–550, 1960.)

Die Chemisorption eines Gases an einer metallischen Oberfläche ergibt dipolare Oberflächenkomplexe, die nach außen negativ oder positiv sein können. Die gewöhnlich durch Anwendung der *Helmholtz*-Gleichung gefundenen kleinen Werte für die Dipolmomente dieser Komplexe lassen vermuten, daß die Chemisorptionsbindung weitgehend kovalent ist, mit einer Ionisierbarkeit, die prinzipiell aus dem Oberflächenpotentialunterschied berechnet werden kann. Dieser Unterschied, der durch die Adsorption von Wasserstoffatomen an Kupfer-, Silber- und Goldfilmen entsteht, und die Variation des Unterschiedes mit der adsorbierten Menge wurden gemessen. Hieraus lassen sich auch Auskünfte über die Atombeweglichkeit erhalten. Bei —183° sind diese auf den drei obengenannten Metallen unbeweglich. Die Thermodynamik der Chemisorption von Wasserstoff an Kupfer wird diskutiert und gezeigt, daß die Beweglichkeit notwendigerweise zur Desorption des molekularen Wasserstoffs führt. Die Bindung der Wasserstoffatome an der Oberfläche unterscheidet sich bei —183° wesentlich von der „Chemisorp-

tions-Bindung" bei erhöhten Temperaturen. Die Hypothese, daß die sinkende Adsorptionswärme mit zunehmender Bedeckung dem Oberflächenpotential-Unterschied zuzuordnen ist, wird für diese Systeme für unzutreffend erklärt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Sweeney, S. A. und *H. Y. Jennings*, jr. (California Res. Corp., La Habra, Calif., USA). **Der Einfluß der Benetzbarkeit auf den elektrischen Widerstand von Carbonatgesteinen aus Erdöllagerstätten.** (J. Physic. Chem. **64**, 551–553, 1960.)

Der Widerstand mehrerer Muster von porösen Carbonatgesteinen, deren Poren künstlich mit elektrolythaltigem Wasser und mit Öl ausgefüllt waren, wurde in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis Wasser:Öl gemessen. Es wurden mehrere Meßreihen durchgeführt, und zwar wurden Proben verwendet, die künstlich hydrophil bzw. oleophil gemacht waren, sowie solche, die außer einer Reinigungsoperation keiner speziellen Vorbehandlung unterworfen waren und „neutral", d. h. von Wasser und Öl ungefähr gleich gut benetzbar waren. Der Widerstand ist bei gleichem Verhältnis Wasser:Öl um so größer, je besser die Probe durch Öl benetzbar ist. Das wird darauf zurückgeführt, daß in den oleophilen Proben ein Teil des Wassers in Form von abgeschlossenen Tröpfchen vorliegt. Während die Widerstandskurven für die hydrophilen und die neutral benetzbaren Proben aller Gesteinsmuster praktisch zusammenfielen, wurden für die oleophilen Proben zwei diskrete Kurven erhalten. Dieser Befund wird im Zusammenhang mit der verschiedenen Porengrößenverteilung der Gesteinsmuster diskutiert. *H. Lange* (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Barrer, R. M. u. *S. D. James* (Phys. Chem. Labors., Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Die Elektrochemie kristallpolymerer Membranen. 1. Widerstandsmessungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 417–421, 1960.)

Im Anschluß an die Arbeiten von *Teorell, Meyer* und *Sievers* über quantitative Untersuchungen der Membranpotentiale wurden hier Versuche unternommen, Membranen herzustellen, in welchen mikrokristalline Zeolithe als Ionenaustauscher durch inerte Füllstoffe so gebunden werden, daß das elektrochemische Verhalten untersucht werden kann. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Membranen haben jedoch gezeigt, daß einige Kristall-Harzporen auftraten, die einen Einfluß auf den Elektrizitätstransport ausübten. Der Einfluß dieser Poren kann durch Eintauchen in eine elektrochemisch inerte Flüssigkeit begrenzt werden. Ein Elektrolyt in den Kristall-Harz-Poren besitzt nicht die Eigenschaften des reinen Elektrolyten, aber er reduziert die Grenzflächenpolarisation an Berührungspunkten zweier Kristallite. Diese Polarisation wird stärker fühlbar, wenn die Poren teilweise durch elektrochemisch inerte Flüssigkeiten angefüllt werden, sie wird aber kleiner bei Erhöhung der Temperatur. Die Versuche wurden mit synthetischen Natriumaluminiumsilicaten, die als kristallines Pulver staubförmig in eine inerte Polymermatrix eingebettet waren, unternommen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M. u. *S. D. James* (Phys. Chem. Labors., Chem., Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Die Elektrochemie kristallpolymerer Membranen. 2. Membranpotentiale.** (J. physic. Chem. **64**, 421–427, 1960.)

Eine Zeolith-Einkristallplatte sollte sich, wenn sie frei von Rissen und Sprüngen ist, als Membran eignen, welche geeignete Kationen durchläßt, während sie für Anionen inpermeabel wäre. Außerdem sollte solch ein Einkristall Ionensiebcharakter besitzen, wobei er gegen genügend große Kationen elektrochemisch inert wäre. Leider sind solche Einkristalle zerbrechlich und nur sehr schwer herzustellen. Deshalb wurde die Selektivität von Membranen in homo- und heteroionischen Elektrolytlösungen untersucht, wenn kristalliner Zeolithstaub in inerte polymere Netze eingebaut wurde. Die hierbei benutzten Zeolithe waren *Linde*-Molekularsiebe des Typus A und X, Chabazite, Analcite sowie ein Aluminiumsilicagelaustauscher. Die Selektivität war besonders gut bei Verwendung von Membranen, die durch Polymerisation von Methylmethacrylaten um teilweise getrocknetes Zeolithgel herum hergestellt wurden. Ausgezeichnet selektive Membranen wurden durch Imprägnieren von *Linde*-Molekularsieben mit Siliconöl erreicht. Tabellarische Ergebnisse der Selektivitätsuntersuchungen werden für verschiedene homogene und heterogene Kationen- und Anionenaustauscher angegeben. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Bose, S. K. **Untersuchung des Calcium-Barium-Ionenaustausch-Gleichgewichts mit Hilfe von Membranelektroden.** (J. Indian Chem. Soc. **37**, 189–194, 1960.)

Membranelektroden, bei denen die Quotienten der Beweglichkeit für das gleiche Kationenpaar verschieden waren, wurden zur Bestimmung der individuellen Kationenaktivität in einem Gemisch verwendet. Es handelt sich um das System:

$$Ca(Ton)_2 + BaCl_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + Ba(Ton)_2,$$

für das die Aktivitäten der Calcium- und der Bariumionen in der Lösung und in der Ton-Phase sowohl für die Hin- wie auch für die Rückreaktion bestimmt wurden. Die Aktivität der Calciumionen nimmt bei Zusatz von Bariumionen bei der Hin- und bei der Rückreaktion stark zu, doch ist der Anstieg etwa in der Nähe der Symmetrie-Konzentration weniger ausgeprägt, während danach neuer starker Anstieg einsetzt. Die Aktivität der Bariumionen nimmt dagegen selbst bei der Vorwärtsreaktion kaum zu, was wahrscheinlich durch die wesentlich größere Adsorbierbarkeit der Bariumionen im Vergleich zu den Calciumionen bedingt ist. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes wurden die Gleichgewichtskonstanten der reversiblen Reaktionen berechnet. Zur Bestimmung der individuellen Kationenaktivität der festen Phase, wie auch der Lösungen, wurden diese Phasen voneinander durch Zentrifugieren getrennt. Die feste Phase wurde dann erneut dispergiert nach Entfernung der freien Elektrolyte. Man fand, daß die Werte der Gleichgewichtskonstanten, die aus den beobachteten Aktivitäten berechnet wurden, etwas mit der Konzentration der Elektrolytzusätze variierten. Es war jedoch zu bemerken, daß die berechneten Aktivitäten deutliche Funktionen der beobachteten EMK sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gottlieb, M. H. (Central Res. Labors., Interchem. Corp., New York, N. Y., USA). **Messung des Oberflächenpotentials von Metallen durch Adsorption organischer Verbindungen aus Lösungen.** J. Physic. Chem. **64**, 427–432, 1960.)

Das Oberflächenpotential ist in erster Näherung proportional der Zahl und Größe der Dipolmomente

der adsorbierten Moleküle. Prinzipiell ist es deshalb eine elegante Methode zur Bestimmung der Struktur einer adsorbierten Gasschicht an Metalloberflächen oder einer Monoschicht komplexer Moleküle auf Wasser, wenn man das Oberflächenpotential als Funktion der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Menge in verschiedenen Systemen untersucht. Stearinsäure, Octadecylalkohol und Octadecylacetat sowie Polyvinylacetat wurden an Platin, Stahl und Chrom untersucht, wobei Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Ähnliche Oberflächenpotential- und Oberflächenbedeckungszahlen wurden bei allen Oberflächen und allen Lösungsmitteln erhalten. Für Octadecylacetat wurde dabei eine lineare Abhängigkeit bis zur Sättigungsadsorption des Esters bei einem Oberflächenpotential von 500 mV gefunden. Die Daten für Polyvinylacetat waren anfänglich ebenfalls linear, änderten sich aber weit unterhalb der Sättigungsbedeckung des Polymers bei etwa 500 mV. Hier wurde die Kurve abrupt flach. Für die Säure und den Alkohol konnten keine reproduzierbaren Werte erreicht werden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Ghosh, I. K. u. *S. Prakash* (Chem. Dept., Univ. of Allahabad, Indien). **Der Einfluß von Ultraschall auf Chromhydroxyd-Sole.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **2**, 15–27, 1959.)

Der Einfluß von Ultraschallwellen auf positive und negative Chromhydroxydsole wurde untersucht. Wird positives Sol den Ultraschallwellen ausgesetzt, so tritt eine Stabilisierung ein, während sich negatives Sol als instabil erwies. Dabei werden die ursprünglich grünen Sole rötlichbraun im Falle der positiv geladenen Teilchen und grünlichgelb im Falle der negativ geladenen Teilchen. Im ersteren Fall haben die Ultraschallwellen wahrscheinlich den physikalischen Charakter der Teilchen primär durch ihre Cavitationswirkung auf größere Aggregate verändert. Sekundär trat dabei wahrscheinlich auch die Produktion kleiner Mengen an Wasserstoffperoxyd ein, wodurch ihre partielle Auflösung unter Verringerung der Größe der Aggregate bewirkt wurde. Die gelbe Farbe im Falle der negativ geladenen Sole dürfte durch die Bildung von Chromaten bedingt sein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Packter, A. (Canons Park, Middlesex, Großbritannien). **Koagulation lyophober Sole durch zur Ionenpaarbildung mit stabilisierenden Ionen befähigten Elektrolyten.** (Z. physik. Chem. **214**, 63 bis 80, 1960.)

Die Koagulation von Silber-Halogenid-Solen durch solche Ionen, die mit den adorbierten peptisierenden Ionen Ionenpaare bilden können, wurde untersucht. Eine halbquantitative Analyse eines Koagulationsprozesses von dem von *Težak* u. *Matijević* beschriebenen Typus wurde durchgeführt. Die Analyse nach *Verwey-Overbeek* wurde erweitert, um diejenigen Effekte einzuschließen, die wegen Ionenpaar-Bildung eine Reduktion des Oberflächenpotentials bedingen und dem durch die gewöhnliche Kompression der elektrischen Doppelschicht bedingten Stabilitätsabfall überlagert sind. Die abgeleiteten theoretischen Ausdrücke wurden experimentell nachgeprüft. Die letztere Theorie vermag hinreichend die Koagulation verdünnter Silberhalogenid-Sole in einem weiten Bedingungsintervall zu erklären: die durch die Reduktion des Oberflächenpotentials wegen Ionenpaar-Bildung beeinflußten Sekundäreffekte werden richtiger (besonders im Falle der Koagulation durch dreiwertige Lanthan-Ionen), wenn der Peptisationsgrad zunimmt und die DK des Sols abnimmt. In bestimmten Systemen kann die Koagulation vorwiegend durch die Reduktion des Oberflächenpotentials bedingt sein, die von der Ionenpaarbildung herrührt. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

Prasad, G. u. *S. Ghosh* (Chem. Dept., Univ., Allahabad, Indien). **Untersuchungen über die Stabilität von MnO_2-Sol bei Gegenwart von Nichtelektrolyten.** (Z. physik. Chem. **214**, 220–224, 1960.)

Negatives MnO_2-Sol wurde durch Behandlung von KMnO- mit H_2O_2 und Dialyse während einer Woche hergestellt. Das Sol wurde mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten zentrifugiert, wobei man zwei Proben unterschiedlicher Teilchengröße erhielt. Dabei hielt man die Konzentration des MnO_2 in beiden Proben gleich. Die Kinetik der Koagulation wurde spektralphotometrisch verfolgt. Durch Formamid konnten die Sole stabilisiert werden, durch Äthanol trat Sensibilisierung ein. Man fand, daß Stabilisierung und Sensibilisierung mit Anstieg oder Abnahme des Wertes der Dielektrizitätskonstante des Mediums im Zusammenhang stehen. Die Effekte der Stabilisierung oder Sensibilisierung waren im Falle der feineren Teilchen ausgeprägter. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Woerman, D. und *F. T. Wall* (Noyes Chem. Labor., Univ., of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Reaktionen von Polyseifen mit Chlorid- und Bromidionen.** (J. Physic. Chem. **64**, 581–584, 1960.)

Die Untersuchungen wurden an einer Reihe von Präparaten von Poly-4-vinylpyridin, bei denen ein bestimmter Bruchteil des Stickstoffs durch n-Dodecylgruppen, der Rest durch Äthylgruppen quaternisiert war, mit Cl′ und mit Br′ als Gegenionen durchgeführt. Wird die bei konstantem Zusatz von KCl bzw. KBr gemessene Viskositätszahl gegen den Gehalt des Präparates an Dodecylgruppen aufgetragen, so erhält man einen steilen Abfall bei einem „kritischen Dodecylgruppengehalt", wie früher schon *Strauss, Gershfeld* und *Crook* (Ref. Kolloid-Z. **149**, 150, 1956) gefunden hatten. Dieser ist auf eine Aggregation der Dodecylketten zurückzuführen. Der kritische Dodecylgruppengehalt ist für die Bromidform niedriger als für die Chloridform, in Übereinstimmung mit dem analogen Unterschied der kritischen Micellbildungskonzentrationen von kationaktiven Stoffen mit Cl′ bzw. Br′ als Gegenion. *H. Lange* (Düsseldorf)

e) Gele

Mushran, S. P. u. *S. K. Bose* (Dept. of Chem., Univ. of Allahabad, Indien). **Einfluß von Elektrolyten auf die Zeit der Gelbildung für einige Succinat-Gele.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **2**, 39–45, 1959.)

Der Einfluß von Elektrolyten, wie NaCl und Na_2SO_4, sowie von Nichtelektrolyten, wie Glycerin und Glucose, auf die Zeit der Verfestigung von Eisen- und Aluminiumsuccinat-Gelen wurde untersucht. Dabei fand man, daß die für Elektrolyte

anwendbare Gleichung ebenso für Nichtelektrolyte gilt, außer daß das Vorzeichen des Koeffizienten B von negativ nach positiv sich ändert und die Gleichung die Form annimmt: $\log t = A + B \cdot c$, worin t die Zeit der Gelbildung ist, c die Konzentration des für die Gelbildung verantwortlichen Elektrolyten, während A und B Konstanten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Purao, U. M. u. *D. M. Desai* (Inst. of Sci., Bombay, Indien). **Das Lichtstreuungsverhalten bei der Bildung von Aluminium-Succinat-Gelen.** (J. Indian Chem. Soc. **37**, 282–286, 1960.)

Untersucht wurden die Änderungen in den Depolarisations-Faktoren und der Intensität des transversal gestreuten Lichtes während der Gelbildung in Aluminium-Succinat-Gele bildenden Reaktionsgemischen. Man fand, daß die Größen der Teilchen während der Gelbildung zunehmen und diese kugelsymmetrisch sind. Bei Gegenwart von Säuren wird die Symmetrie der Teilchen nicht merklich zerstört. ebensowenig bei Variationen der Konzentration der gelbildenden Komponenten. Aus den Intensitätsmessungen ergeben sich drei deutliche Stufen- nämlich (1) ein Kolloid wird gebildet; (2) Hydratation tritt ein und (3) erfolgt anschließend die Bildung einer dreidimensionalen Netzstruktur. Die Dichte- und die Anisotropie-Streuung wurden von der Gesamtintensität separiert, ihre Änderungen während des Gelbildungprozesses werden diskutiert. Der Dissymmetriefaktor, d. h. das Verhältnis der Streuintensitäten bei 45° und 135°, gibt keine Auskunft über die wahrscheinliche Gestalt der Teilchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Theimer, W. (Zentral-Lab. f. angew. Übermikroskop. d. Univ. Bonn.) **Struktur und Alterung von Gelatine-Gelen.** (Z. Naturforsch. **15 b**, 346–350, 1960.)

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung im Dünnschnitt von 5 Gelatine-Gelen des Konzentrationsbereiches zwischen 1 und 8% in je drei Altersstufen zeigte es sich, daß die Gele aus Netzwerken bestehen, deren Dichte der Konzentration proportional ist. Diese Netzwerke werden mit dem Altern dichter. In ihren Maschen befindet sich bei frischen Gelen Gelatinesol, das bei der Alterung in den Gelzustand übergeht. Die sogenannte Hysteresis-Hypothese, nach der der Alterungsmechanismus in einer Zusammenlagerung von Netzfibrillen bestehe, ließ sich nicht bestätigen. Strukturell war die Alterung innerhalb von 10 Tagen abgeschlossen. Die Bedeutung dieser Ergebnisse im Hinblick auf das biologische Altern wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Alexander, P. u. *L. D. G. Hamilton* (Chester Beatty Res. Inst., Royal Cancer Hosp., London, Großbritannien). **Änderungen im Reaktionsvermögen der Disulfidbindungen im Rinderserumalbumin bei der Denaturierung.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 128–135, 1960.)

Frühere Beobachtungen, nach denen im nativen Rinderserumalbumin keine Disulfidbindung bei $p_H = 5{,}6$ reduziert werden kann, konnten bestätigt werden. Diese Bindungen sind auch beständig gegenüber der Oxydation durch verdünnte Peressigsäure, was beweist, daß der Mangel an Reaktionsvermögen sterischen Faktoren zugeschrieben werden muß und nicht durch Änderungen im Redox-Potential bedingt sein kann, wodurch die Reduktion verhindert würde. Bei der Denaturierung werden manche der Disulfidbindungen reaktionsfähig. Es wurde der Einfluß verschiedener Wärmebehandlung sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand, wie auch von Bestrahlung mit 2 MeV-Elektronen auf die Reaktionsfähigkeit der Disulfidbindungen untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Denaturierung in bestimmten Stufen verläuft und 3 physikalisch-chemisch unterscheidbare Produkte isoliert werden können. In der ersten Stufe werden etwa 25% der Disulfidbindungen freigesetzt, ohne daß sich dabei die Löslichkeit ändert. Diese Stufe erhält man nur bei Bestrahlung, bei Erhitzung auf 40° erfolgt der Übergang in die nächste Stufe. Die zweite Stufe ist dadurch charakterisiert, daß 40–50% der Disulfidbindungen reaktionsfähig sind und das Lösungsvermögen in Wasser verlorengeht, doch bleibt die Substanz in Lösungen hoher Ionenstärken in Form großer Aggregate gelöst. Diese Stufe ist äußerst stabil, und weitere Entfaltung läßt sich nicht durch Erhitzen oder Bestrahlung allein erreichen, sondern es ist eine Behandlung mit 5-molarer Lösung von Guanidinhydrochlorid notwendig. Zwischen den Serumalbuminen von Mensch und Rind bestehen Unterschiede hinsichtlich der bei der Denaturierung reaktionsfähig werdenden Disulfidbindungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barnett, L. B. u. *H. B. Bull* (Dept. of Biochem., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Die Bindung von Chlorid-Ionen an Ribonuclease und β-Lactoglobulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 328–332, 1960.)

Die Bindung von Chlorid-Ionen an Ribonuclease und β-Lactoglobulin wurde als Funktion von p_H-Wert und Ionenstärke bei 25° untersucht. Dabei zeigte es sich, daß Ribonuclease keine wesentliche Menge an Chlorid-Ionen bindet. Im Falle des β-Lactoglobulins tritt dagegen eine eindeutige Bindung der Chlorid-Ionen ein. Unter Verwendung der Titrations-Daten von *Tanford, Nozaki* u. *Bunville* wurde die Ladung des β-Lactoglobulins als Funktion des p_H-Wertes bei verschiedenen Ionenstärken berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Buzzel, A. (Dept. of Biophysics, Univ., Pittsburgh, Pa., USA). **Einwirkung von Harnstoff auf Tabakmosaikvirus.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1636 bis 1641, 1960.)

6 m-Harnstoff baut bei 0° innerhalb von 20 Minuten den Tabakmosaikvirus in offensichtlich intakte Ribonucleinsäure ab, die eine Sedimentationskonstante $S_{20}{}^w = 30$ hat, und in die kleinste Untereinheit von Protein mit einer $S_{20}{}^w \approx 2$. Der intakte monomere Virus ist weniger stabil als die Fragmente. Das Monomer wird in 2 Minuten zu Stäbchen abgebaut, deren Länge, im Elektronenmikrograph gemessen, $^2/_3$ bis $^1/_2$ der ursprünglichen Länge aufweist. Nach 6 Minuten werden diese intermediären Zwischenprodukte weiter abgebaut. Fragmente werden innerhalb von 6 Minuten nicht merklich abgebaut, aber sie sind nach 20 Minuten weitgehend verschwunden.

W. Eisenmann (Würzburg)

Chadwick, C. S., P. Johnson u. *E. G. Richards* (Dept. of Colloid Sci., Cambridge, Großbritannien). **Depolarisation der Fluoreszenz von mit verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen markierten Proteinen.** (Nature **186**, 239–240, 1960.)

Bei Konjugaten zwischen Rinderserumalbumin und 3-Hydroxypyren-5,8,10-trisulfonsäure sowie zwischen Rinderserumalbumin und 3-Phenyl-7-isocyanatocumarin wurden die Verweilzeiten τ der Fluoreszenzfarbstoffe im angeregten Zustande über die Messung der Depolarisationsgrade der Fluoreszenz der Konjugate in einem bestimmten Temperaturintervall, außerdem die Relaxationszeiten ϱ der Rotation zusammen mit dem zugehörigen Molekulargewichtsbereich der wasserfreien kugelförmigen Molekeln ermittelt. Dabei erwies sich ϱ für das Rinderserumalbumin-3-Hydroxypyren-5,8,10-trisulfonsäure-Konjugat als etwa achtmal so groß, für das Rinderserumalbumin-3-Phenyl-7-isocyanatocumarin-Konjugat als nur etwa 20% desjenigen Wertes, wie er für Konjugate zwischen Rinderserumalbumin und 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäure bekannt ist. Die entsprechenden Werte für die ϱ-Bereiche und die zugehörigen Molekulargewichte (in Klammern) sind: Rinderserumalbumin-3-Hydroxypyren-5,8-10 trisulfonsäure-Konjugat $\varrho = 4 \cdot 10^{-8}$ — $250 \cdot 10^{-8}$ ($40 \cdot 10^3$ — $2500 \cdot 10^3$), Rinderserumalbumin-3-Phenyl-7-isocyanatocumarin-Konjugat $\varrho = 10^{-8}$ — $7 \cdot 10^{-8}$ (10^3 — $60 \cdot 10^3$); für Rinderserumalbumin – 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäure-Konjugat sind die entsprechenden Werte: $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ — $30 \cdot 10^{-8}$ ($5 \cdot 10^3$ — $300 \cdot 10^3$).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chatterjee u. *P. Sadhukhan* (Biophys. Div., Saha Inst. of Nuclear Phys., Calcutta, Indien). **Direkte Sichtbarmachung der Dissoziation der zweisträngigen DNS-Molekeln.** (Naturwiss. **47**, 131–132, 1960.)

Die in der Molekelstruktur von Desoxyribonukleinsäure (DNS) bei der Denaturierung in einem alkalischen Puffer ($p_H = 8{,}8$) unter Laborbedingungen ($\sim 27°$) während zwei Monaten auftretenden Veränderungen wurden im Elektronenmikroskop verfolgt. Diese waren folgende: (1) die langen Fäden der DNS-Molekeln zeigten eine von den Enden ausgehende Falzstruktur; (2) die beiden Zuckerphosphatketten der zweisträngigen Molekel sind voneinander getrennt; (3) die feineren Ketten sind in kleine Bruchstücke aufgespalten; (4) die gespaltenen Teilchen liegen in deutlich linearer Anordnung. Diese Beobachtungen werden als Folge der Spaltung der nach dem *Watson-Crick*-Modell in den nativen DNS-Molekeln vorliegenden Doppelhelices erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frič, I. (Physikal.-chem. Abtl., chem. Inst., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 22. Mitt.: Optische Rotation von DIP-Chymotrypsin, Chymotrypsinogen und ihrer Oxydationsprodukte.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **25**, 1856–1866, 1960.)

Die optische Drehung und die Rotationsdispersion von DIP-Chymotrypsin, Chymotrypsinogen und ihrer Oxydationsprodukte wurde in wäßrigen Lösungen sowie in Ameisensäure und Gemischen aus Ameisensäure und Dimethylformamid untersucht. Die Meßwerte werden vom Gesichtspunkt der im Proteinmolekül nach Spaltung der Disulfidbrücken eintretenden Konfigurationsveränderungen aus diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fukui, T. (—). **Über den Phosphor in Kartoffelstärke.** (Mem. Inst. sci. ind. Res., Osaka Univ. **15**, 201–207, 1958.)

Durch enzymatischen Abbau mittels kristallisierter Süßkartoffel-β-Amylase, kristallisierte Bakterien-α-Amylase, Isoamylase [aus Hefe durch $(NH_4)_2SO_4$-Fraktionierung], Phosphoglucomutase (aus Hefe durch Einweichen in Wasser und Dialyse der überstehenden Flüssigkeit), Nierenphosphatase (aus gewässerten Schweinenieren durch Autolyse bei Gegenwart von Toluol, Dialyse gegen Wasser und Fällen mit Äthanol) ließ sich nachweisen, daß der Phosphor in Kartoffelstärke als Phosphatester an das C_6-Atom des Glucoserestes der Amylopektinkomponente gebunden ist. Man fand, daß Kartoffel-Amylopektin und einige davon abgeleitete Phospho-Polysaccharide gegenüber Nierenphosphatase widerstandsfähiger sind als synthetisches Glucose-6-phosphat und aus dem sauren Hydrolysat der Kartoffelstärke erhaltene Phosphomonose. Es wird geschlossen, daß dies durch die Wirkung der an die Phosphoglucose-Einheit im Polysaccharid gekoppelten nachbarständigen Glucosylketten bedingt sei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goldstein, J. u. *L. C. Craig* (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Membrandiffusionsstudien mit Proteinen und Nucleinsäuren.** (J. Amer. chem. Soc. **82**, 1833–1834, 1960.)

Durch eine besondere Behandlung von Membranen wird eine Verkürzung der Diffusionszeiten für Proteine und Nucleinsäuren erreicht, was an einigen Beispielen aufgezeigt wird.

W. Eisenmann (Würzburg)

Haly, A. R. (C.S.I.R.O. Wool Res. Labs., Div. of Textile Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **Die Fortpflanzung der Anregungsenergie in Keratin.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1252–1259, 1960.)

Einflüsse von UV-Bestrahlung auf die Wollfaser wurden in den Bezirken nahe der Faserachse festgestellt. Berechnungen aus dem Absorptionsspektrum des Keratins führen zu der Vermutung, daß dieses Gebiet durch einen Schild aus Proteinmaterial geschützt sein müßte. Demnach muß eine Übertragung der Anregungsenergie über relativ große Entfernungen vorliegen. Es wird geschlossen, daß diese Übertragung nicht durch Elektronen- oder Protonenwanderung bedingt sein kann, sondern von der Diffusion der photochemischen Produkte, von Exciton-Wanderung oder Fluoreszenz-Erzeugung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hein, G. E., R. B. McGriff u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labors. of Chem., California Inst. of Technol. Pasadena, Cal., USA). **Eine Umkehrung der üblichen Antipoden-Spezifität, beobachtet an α-Chymotrypsin-katalysierten Reaktionen.** (J. Amer. chem. Soc. **82**, 1830–1831, 1960.)

Es wurden Beobachtungen über eine Umkehrung der traditionellen Antipoden-Spezifität von α-Chymotrypsin enthaltenden Systemen gemacht, in denen gezeigt werden konnte, daß die vorherrschende Antipoden-Spezifität solcher Systeme aus der Struktur des Substrates bestimmt werden kann und daß es sich nicht um eine unveränderliche Eigenschaft des Enzyms handelt.

W. Eisenmann (Würzburg)

Hizukuri, S. (—). **Auflösung der Kartoffelstärkekörner durch Kaliumperjodidlösung.** (Mem. Inst. sci. ind. Res., Osaka Univ. **15**, 215—228, 1960.)

Das Verhalten von Kartoffelstärkekörnern gegenüber KJ_3-Lösung wurde durch Beugung von Röntgenstrahlen und im Photomikroskop verfolgt. Dabei zeigte es sich, daß Jod schnell im Zentrum der Kartoffelstärkekörner adsorbiert wird. Die ursprüngliche Kristallstruktur der Kartoffelstärkekörner zerfällt schrittweise mit steigender Adsorption des Jod, bis schließlich die Kartoffelstärkekörner ein Diagramm für amorphe Struktur des Jod-Stärkekomplexes ergeben. Bis zu einem bestimmten Grenzwert der Jodadsorption läßt sich das ursprüngliche Röntgenstrahlen-B-Spektrum zurückgewinnen, wenn die angefärbten Kartoffelstärkekörner durch n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung dejodiert wurden. Die Doppelbrechung der Kartoffelstärkekörner verschwindet vom Hilus zum Randabschnitt hin, wenn die jodadsorbierten Kartoffelstärkekörner unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Es wird geschlossen, daß im Zentrum der Kartoffelstärkekörner eine amorphe Amylose-Komponente in höherer Konzentration vorliegt als in den Randbezirken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hori, J. u. *K. Aoki* (Chem. Lab., Nagoya City Univ., Mizuho-ku, Nogoya, Japan). **Einige Beobachtungen über die Isomerisierung von Pferde- und Human-Serumalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 232–240, 1960.)

Normales Pferde- und normales Human-Serumalbumin wurden im p_H-Bereich 3,6 bis 6,8 bei 25° elektrophoretisch untersucht. Dabei betrug die Ionenstärke des verwendeten Acetat- oder Phosphatpuffers 0,1, die Proteinkonzentration war 0,5% (g/100 ml). Auf den Diagrammen traten im allgemeinen zwei (N und F_1) oder drei (N, F_1 und F_2) Grenzen im p_H-Bereich 3,6 bis 5,2 auf. Die Flächen der N- und F_1-Fraktionen änderten sich kontinuierlich mit dem p_H-Wert, während die Fläche F_2 ziemlich konstant war. Die Ergebnisse werden in gleicher Weise, wie dies früher im Falle des Rinderserumalbumins durchgeführt wurde, durch das Isomerisierungsgleichgewicht $N + 2H \rightleftharpoons F$ erklärt. Demnach liegt das N-F-Isomerisierungsgleichgewicht wenigstens bei drei Albuminen vor: nämlich bei den Serumalbuminen von Pferd, Mensch und Rind. Die F_2-Grenze läßt sich auf mindestens zwei Weisen deuten. Einmal kann angenommen werden, daß die F-Form aus den beiden Formen F_1 und F_2 besteht. Andererseits kann aber F_2 auch eine Reaktionsgrenze sein: diese würde beim elektrophoretischen Prozeß durch Reaktionen zwischen der F-Form und dem Trägermedium entstehen. Der flächenmäßige Anteil der F_2-Form betrug nur ca. 5%. Somit hat es geringen Einfluß auf den Kurvenverlauf, wenn die F_2-Grenze bei der Berechnung der Isomerisierungskurve unberücksichtigt bleibt. Die Isomerisierungskurve eines gealterten Pferde-Serumalbumins wurde bestimmt. Dabei war ein Bereich in der Isomerisierungskurve zu beobachten, der gegenüber der Kurve des frischen Proteins abgeflacht ist, ebenso wie dies von Rinderserumalbumin bei Gegenwart von 2-m. Harnstoff her bekannt ist. Somit wird diese Abflachung in der Isomerisierungskurve mit der ersten Stufe der Denaturierung in Zusammenhang gebracht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Iso, K., Y. Kawade u. *I. Watanabe* (Dept. of Chem., Coll. of General Educ., Tokyo Univ., Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Bestimmung der Polydispersität von Tabakmosaikvirus in Lösung aus Sedimentation, Diffusion und Viskosität.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 701–703, 1960.)

Da die meisten Präparate von Tabakmosaikvirus (TMV) in bestimmtem Umfange aggregiert sind, ist anzunehmen, daß TMV in Lösung polydispers vorliegt. Es wurde nunmehr eine Methode zur Bestimmung der Heterogenität der TMV-Teilchen in Lösung durch eine Kombination von Messungen der Sedimentation, Diffusion und Viskosität entwickelt. Dabei werden zunächst die Anzahl der Komponenten und ihre Sedimentationsgeschwindigkeiten aus den Sedimentationsdiagrammen bestimmt. Den zweiten Schritt bildet die Bestimmung der relativen Konzentration dieser Komponenten durch die von den Autoren früher entwickelte Methode unter Verwendung von Diffusions- und Viskositätsdaten. Zunächst schien es so, daß die hiernach bestimmten relativen Konzentrationen der Komponenten nicht mit denen übereinstimmen, die sich aus den Sedimentationsdiagrammen ergeben, doch ließ sich dieser Widerspruch auf der Grundlage des *Johnson-Ogston*-Einflusses auf die Sedimentation erklären. Durch diese Analyse der Daten erhielt man einen vernünftigen Wert für das Molekulargewicht des TMV.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kapoor, R. C. (Chem. Labs., Univ. of Allahabad, Indien). **Harnstoffdenaturierung von Rinderserumalbumin.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **3**, 27–30, 1960.)

Rinderserumalbumin wurde in 6-molarer Harnstofflösung denaturiert. Dabei wurde die Änderung der Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrylgruppen amperometrisch unter Verwendung einer rotierenden Platin-Elektrode verfolgt. Als Titrations-Agenzien dienten Silbernitrat und Quecksilber(II)-chlorid. In undenaturiertem Albumin reagieren die im Protein vorliegenden SH-Gruppen im Verhältnis 1:1 mit dem Titrationsagens:

$$PSH + AgNO_3 = PSAg + HNO_3$$
$$PSH + HgCl_2 = PSHgCl + HCl\,.$$

Bei der Denaturierung sind die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Reaktion mit Silber von denen mit Quecksilber verschieden. Das Ag–SH-Verhältnis bleibt praktisch konstant während der ersten 8 Stunden, während das Quecksilber–SH-Verhältnis zunächst auf die Hälfte des Silber–SH-Verhältnisses abfällt. Die Hg–SH-Reaktion läßt sich nach der Denaturierung folgendermaßen beschreiben: $2\,PSH + HgCl_2 = (PS)_2Hg + 2\,HCl$. Das durch amperometrische Titration ermittelte Reaktionsverhältnis bildet somit einen neuen Weg zur Untersuchung der Struktur der Änderungen, die beim Denaturierungsprozeß auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kielley, W. W. u. *W. F. Harrington* (Lab. of Cellular Physiol. and Metabolism, Natl. Heart Inst., Natl. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Ein Modell für das Myosin-Molekül.** (Biochem. Biophys. Acta **41**, 401–421, 1960.)

Das Molekulargewicht von Myosin wurde in 0,5-molarer KCl- und 5-molarer Lösung von Guanidinhydrochlorid bestimmt. Bei der Bestimmung nach der *Archibald*-Gleichgewichts-Methode ist das Molekulargewicht stark von der Proteinkonzentration in beiden Lösungsmitteln abhängig, wobei sich Verdünnungswerte von $6{,}19 \cdot 10^5$ in 0,5-m.-KCl und $2{,}06 \cdot 10^5$ in 5-m.-Guanidinhydrochlorid ergeben. Die Bestimmung von Sedimentation, Diffusion und Viskosität von Myosin in

5-molarem Guanidinhydrochlorid führt zu Molekulargewichten, die ziemlich mit denjenigen nach der *Archibald*-Methode erhaltenen übereinstimmen. Man fand, daß die Bindung von Guanidinhydrochlorid an Myosin weniger als 5% beträgt. Unter Verwendung dieser Molekulargewichtsbestimmungen und bekannter röntgenanalytischer, Lichtstreuungs- und Daten der optischen Drehung wird ein Modell für das Myosinmolekül vorgeschlagen, das 3 Polypeptidketten von gleichem Molekulargewicht voraussetzt, die ein dreisträngiges α-Tau bilden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kreutz, W. u. *W. Menke* (Botan. Inst. d. Univ. Köln). **Strukturuntersuchungen an Plastiden. 1. Mitt.: Bestimmung der Dicke der Proteidlamellen aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung.** (Z. Naturforschg. **15b**, 402–410, 1960.)

Es wurde versucht, die Dicke der der Chloroplastenstruktur zugrundeliegenden Proteidlamellen aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung zu bestimmen. Dazu wurde eine Arbeitsmethodik entwickelt, um die Lipide und wasserlöslichen Bestandteile aus den Chloroplasten ohne Änderung der Dicke der Proteidlamellen quantitativ zu entfernen. Die Auswertung der Diagramme von lipoidfreien Chloroplasten von Antirrhinum majus, Sippe 50, ergab für die Proteidlamelle eine Dicke von 48 ± 2 Å. Es fanden sich Aggregate aus zwei, drei und vier solcher Lamellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kurihara, K. u. *K. Shibata* (Tokyo Inst. of Technol.; Tokugawa Inst. for Biol. Res., Tokyo, Japan). **Dissoziation von Pferde-Hämoglobin bei hohem p_H-Wert.** (Arch. Biochem. Biophys. 88, 298–301, 1960.)

Durch Bestimmung der Sedimentation in der Ultrazentrifuge wurde die Denaturierung von Pferde-Hämoglobin durch Alkalien oder Denaturierungsmittel untersucht. In letzterem Fall kamen Harnstoff, Formamid und Guanidin zur Anwendung. Dabei fand man, daß bei der Denaturierung bei hohem p_H-Wert zwei Stufen vorliegen: die erste Stufe führt vom nativen Molekül zu einer Komponente der Sedimentationskonstante 3,5 S, der zweite Schritt von der 3,5 S-Komponente zu Komponenten von 2,0 S. Die Bestimmung der Molekulargewichte und der Reibungsverhältnisse dieser Komponenten ergaben, daß beim ersten Schritt das Molekül ohne Änderung des Molekulargewichtes deformiert wird, während es beim zweiten Schritt in zwei Hälften dissoziiert. Die Denaturierung durch Harnstoff und Formamid bewirkt ebenfalls Aufspaltung des nativen Moleküls in zwei Hälften, wobei für die Spalteinheiten 2,0 S bestimmt werden, also derselbe Wert, wie sich für die Hälften bei der Alkalieinwirkung ergab. Guanidin erwies sich als das wirksamste Denaturierungsmittel und es führt zu Komponenten von 1,2 S, bei denen es sich wahrscheinlich um Viertel der nativen Molekeln handelt. Die hier bestimmten Molekulargewichte, Sedimentations- und Diffusionskonstanten der Untereinheiten des Hämoglobins werden diskutiert und mit denjenigen Werten verglichen, die über die bei der Säuredenaturierung oder der Einwirkung verschiedener Denaturierungs-Reagenzien entstehenden Untereinheiten bekannt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laskowski, M., jr., *S. Ehrenpreis, T. H. Donelly* u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Gleichgewichte bei der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung. 5. Mitt.: Reversibilität und Thermodynamik der proteolytischen Einwirkung von Thrombin auf Fibrinogen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1340–1348, 1960.)

Das Gleichgewicht des proteolytischen Schrittes der Thrombin-Fibrinogen-Reaktion wurde in 1 m-NaBr bei p_H 5,3 bei drei Temperaturen untersucht. Im wesentlichen wird sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückreaktion dieselbe Gleichgewichtslage für diese proteolytische Reaktion erhalten. Eine Analyse der thermodynamischen Parameter, die aus der Gleichgewichtskonstante und ihrer Temperaturabhängigkeit gewonnen werden, führt zu dem folgenden Mechanismus für das Gleichgewicht des proteolytischen Schrittes: Hydrolyse der Peptidbindung und Bindung des Peptids P an den Proteinkern, was auch die Spaltung einiger sekundärer Bindungen umfaßt, wahrscheinlich eine Carboxyl-carboxyl-Wasserstoffbindung vom Typus des Essigsäuredimers. Nach der Hydrolyse ist P noch durch zusätzliche sekundäre (Wasserstoff-)Bindungen an den Proteinkern gebunden. Bei p_H 5,3 findet im wesentlichen keine Dissoziation des Peptidkern-Komplexes statt. Wenn die Reaktionsmischung dialysiert oder der p_H-Wert erhöht wird, wobei die Wasserstoffbindungen gespalten werden, dissoziiert der Komplex und der proteolytische Schritt wird vervollständigt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich diese proteolytische Reaktion von jener einfacher Peptide, da die enzymatische Hydrolyse der letzteren im allgemeinen vollständig ist. Die unmaskierten Gruppen in der Dissoziation von P aus dem Proteinkern spielen bei der nachfolgenden Polymerisation der Fibrinmonomeren eine Rolle.

W. Eisenmann (Würzburg)

Llopis, J. u. *D. V. Rebollo* (Instituto de Quimíca Vísica „Rocasolano", Madrid, Spanien). **Temperatureinfluß auf monomolekulare Schichten von Insulin.** (Arch. Biochem. Biophys. 88, 142–149, 1960.)

Die Kompressionsisothermen von monomolekularen Schichten aus Insulin, ausgebreitet auf Luft/Wasser- und Öl/Wasser-Grenzflächen, wurden bei verschiedenen p_H-Werten der wäßrigen Phase aufgenommen. Der Temperatureinfluß wurde nur für die Luft/Wasser-Grenzfläche untersucht; er hängt vom p_H-Wert und den Anfangsbedingungen für die Ausbreitung der monomolekularen Schichten ab. Auf sauren Substraten durchläuft der Oberflächendruck bei einem gegebenen Flächenwert ein Minimum mit steigender Temperatur. Eine Erklärung für diesen Effekt wird vorgeschlagen, wovon von Aktivierungsschranken ausgegangen wird, die der Ordnung der Molekeln in der Monoschicht entgegenwirken. Die Enthalpie- und Entropie-Werte für die Ausbreitung sind eine Funktion von Fläche, Temperatur und Anfangsbedingungen der Ausbreitung. Für alkalische Substrate sind die Ausbreitungs-Terme geringer als für saure. Bei 25° sind die Isothermen für saure und alkalische Substrate ähnlich, die Drucke sind kleiner beim neutralen p_H-Wert. Betrachtet man jedoch den Temperatureinfluß, so ergibt sich ein unsymmetrisches Verhalten dieser monomolekularen Schichten hinsichtlich des pI-Wertes des Insulins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noda, H. u. *S. Ebashi*, (Dept. of Biophys. and Biochem., Fac. of Sci. u. Dept. of Pharmacol., Fac. of Med., Univ., Tokyo, Japan). **Aggregation von Myosin A.** (Biochim. Biophys. Acta **41**, 386–392, 1960.)

Die Molekeln von Myosin A aggregieren und bilden Polymere von etwa 1 μ Länge, wenn Ionenstärke oder p_H-Wert ihrer Lösung erniedrigt werden. In 0,2 m-KCl-Lösungen dissoziiert Myosin A vollständig bei $p_H = 7{,}3$ und höheren p_H-Werten, ist jedoch bei $p_H = 6{,}5$ und niedriger völlig polymerisiert. Befindet sich die Myosin-A-Lösung in einem Zwischenzustand der Aggregation, so bewirkt Adenosintriphosphat Dissoziation. Die Doppelbrechung der Myosin-A-Lösung beträgt – korrigiert für völlige Orientierung und die Konzentration $1—1{,}2 \cdot 10^{-2}$. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Noda, H. u. *K. Maruyama* (Dept. of Biophys. and Biochem., Fac. of Sci.; Biolog. Inst., Coll. of General Educ., Univ., Tokyo, Japan). **Einfluß von Myosin B auf KCl-Konzentration und p_H-Wert.** (Biochim. Biophys. Acta **41**, 393–400, 1960.)

Messungen der Strömungsdoppelbrechung wurden an Lösungen von Myosin B aus Kaninchenmuskel bei KCl-Konzentrationen von 0,1 bis 0,6 molar und im p_H-Intervall von 6–8 untersucht. War die KCl-Konzentration höher als 0,3-molar, so war die Strömungsdoppelbrechung der Myosin-B-Lösung mit oder ohne Adenosintriphosphat ziemlich die gleiche wie in 0,6-molaren Lösungen. Bei niedrigeren KCl-Konzentrationen wurde die Myosin-B-Lösung trübe und zeigte schwache Doppelbrechung. Bei Zusatz von Adenosintriphosphat bildete sich dann eine klare Phase, und die Lösung wurde stark doppelbrechend. Die aus dem Extinktionswinkel unter solchen Bedingungen abgeleitete Molekelgröße war etwa die gleiche wie in 0,6-molarer KCl-Lösung bei Gegenwart von Adenosintriphosphat. Die Stärke der Doppelbrechung in der klaren Phase hing von KCl-Konzentration und p_H-Wert ab. Die KCl-Konzentration, bei der maximale Doppelbrechung auftrat, sank bei steigendem p_H-Wert der Lösung ab. Bei $p_H = 7$ war die Doppelbrechung am stärksten in 0,15-molarer KCl-Lösung, was etwa den physiologischen Bedingungen entspricht. Die Aufklärung des molekularen Zustandes des Myosin B in der klaren Phase kann wichtige Hinweise für die Aufklärung des Mechanismus der Super-Präzipitation liefern. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Robinson, N. (Dept. of physic. Chem., School of Pharm., Univ., London, Großbritannien). **Lichtstreuungsuntersuchung an Lecithin.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1250–1264, 1960.)

Bei der Dispersion von Lecithin in Wasser bilden sich große Micellen mit einem Molekulargewicht von etwa $(20.6 \pm 1{,}4) \cdot 10^6$ (unkorrigiert hinsichtlich der Dissymmetrie). Die Bestimmung des Disymmetriekoeffizienten der Streuungsintensität zeigte, daß die Micellen Stäbchengestalt besitzen können, doch ergibt sich die beste Übereinstimmung bei der Voraussetzung einer Rohrform vom Durchmesser 910 Å, wobei die Dicke des Mantels etwa 69 Å beträgt, was einer bimolekularen Schicht entspricht. Die 90°-Streuung zeigte, daß die Micellen bereits in sehr verdünnten Lösungen vorliegen. Mittels der Methode der Lichtstreuung ließ sich kein Gebiet ermitteln, bei dem die Micellenbildung einsetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wishnia, A. (Dept. of Chem., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Protonen-Relaxationszeiten in Proteinkomplexen paramagnetischer Ionen.** (J. Chem. Physics. **32**, 871–875, 1960.)

Bei 40 und 60 MHz wurden bei 25,8 bzw. 28,8° die longitudinalen Protonen-Relaxationszeiten T_1 in verdünnten, Fe^{3+} ($Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 0,1 n $HClO_4$), Ferrihämoglobin (hergestellt aus Oxyhämoglobin durch Luft-Oxydation bei $p_H = 4{,}9$ in Acetatpuffer bei Raumtemperatur), dessen Cyanid oder Hydroxyd (hergestellt aus wäßrigen Ferrihämoglobin-Lösungen von $p_H = 6{,}8$ durch Zusatz von NaCN [End-$p_H = 6{,}8$] bzw. KOH [End-$p_H = 10{,}2$]) oder Fe-Conalbumin-haltigen Lösungen bestimmt. Mittels der *Gouy*-Methode fand man folgende Werte für die magnetische Molsuszeptibilität (Zahlen in Klammern bedeuten $\chi_{mol} \cdot 10^6$ [cgsE]): $K_3Fe(CN)_6$ (2200, Vergleichssubstanz), Ferrihämoglobin (14200), Ferrihämoglobin-CN (2600), Ferrihämoglobin-OH (8400), Fe-Conalbumin (14600). Die gemessenen Quotienten $1/NT_1$ (N = 10^4fache Konzentration des Fe in Mol/l) von Fe^{3+}, Fe-Conalbumin und Ferrihämoglobin verhielten sich wie 1:0,72:0,026, während in jedem Falle das statische magnetische Moment 5,9 *Bohr*sche Magnetonen betrug. τ_s, die Elektronenspin-Relaxationszeit des paramagnetischen Ions beträgt für Fe-Conalbumin $3 \cdot 10^{-11}$ Sekunden; τ_s ist für die Proteine als Korrelationszeit τ_c in *Salomons* (Phys. Rev. **99**, 559, 1955) Beziehung für den Dipolbeitrag zu T_1 einzusetzen. Möglicherweise gilt dies auch für andere Komplexe der dreiwertigen Ionen Fe und Cr, wie im letzteren Falle durch die Berechnung vernünftiger Cr–H-Abstände auf dieser Voraussetzung gezeigt werden konnte. Eine einfache Modellbetrachtung für Ferrihämoglobin läßt einen Abstand von 4 Å zwischen Proteinoberfläche und dem Häm-Fe-Ion vermuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Applegate, H. G. (Div. of Ind. Res., Washington State Univ., Pullman, Wash., USA). **Gefrierpunktserniedrigung von Hoaglands „Carbowax"-Systemen.** (Nature **186**, 232–233, 1960.)

An Polyäthylenglykol („Carbowax 4000") in *Hoaglands* Nährlösung (Univ. Calif. Agricult. Exp. Station Circ. **1938**, 347) wurde 24 Stunden nach dem Ansatz die Gefrierpunktserniedrigung Δt in Abhängigkeit von der Konzentration (0–12 g Polyäthylenglykol/100 ml Lösung) bestimmt, wobei sich Δt-Werte bis $\sim 19°$ ergaben. Während bei Konzentrationen > 5 g Polyäthylenglykol/10 ml Lösung ($\Delta t = 4°$) Δt der Konzentration ziemlich proportional war, zeigte der Kurvenverlauf bei niedrigeren Konzentrationen Abweichungen vom *van't Hoff*schen Gesetz. Ein Alterungseffekt war bei Lösungen, die eine Woche lang bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren, nicht zu beobachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Asahina, M. u. *S. Enomoto* (Kureha Kasei Co., Ltd., Tokyo Lab., Shinjuku-ku, Tokyo, Japan). **Infrarotspektren von bei verschiedenen Temperaturen polymerisierten Polyvinylchloriden. 1. Mitt.: Die Beziehung zwischen der Regelmäßigkeit in der Molekelkette und der Polymerisationstemperatur.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 1011 bis 1013, 1960.)

Die IR-Absorptionsspektren von bei den Temperaturen von —78 bis +50° durch die lichtsensibilisierte Polymerisationsmethode polymerisierten Polyvinylchloriden wurden untersucht. Dabei ergaben sich kaum Differenzen in den IR-Absorptionsspektren der einzelnen Pulver. Im Gebiet der

C–Cl-Streckung werden drei Absorptionsbanden beobachtet, die von *T. Shimanouchi* α (690 cm^{-1}), β (635 cm^{-1}) und γ (615 cm^{-1}) benannt werden. Die β-Bande ist hinsichtlich der Kristallisation empfindlich und verschwindet vollständig im Infrarotspektrum der Lösung, wo nur zwei Banden beobachtet werden, nämlich γ, die der Art des syndiotaktischen Anteils zugeschrieben wird, und α, entsprechend dem isotaktischen Anteil zugehörig. Auf der Grundlage der Bestimmungen des Verhältnisses der optischen Absorption zwischen diesen beiden amorphen Banden für die Lösung der Proben in Cyclohexanon wird geschlossen, daß der syndiotaktische Teil des Polyvinylchlorids mit abnehmender Polymerisationstemperatur zunimmt, ferner daß dieser Effekt bei Temperaturen unter 0° deutlich auftritt. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Braun, D. (Inst. f. org. Chemie d. Univ. Mainz und Deutsches Kunstst.-Inst., Darmstadt). **Chemische Umsetzungen an Polystyrol.** (Kunststoffe **50**, 375–380, 1960.)

Nach Darstellung der Besonderheiten, die bei chemischen Umsetzungen an Polymeren zu beachten sind, wird eine Übersicht über die bisher beschriebenen Reaktionen gegeben (58 Literaturzitate). *A. Giller* (Wiesbaden)

Breitenbach, J. W. und *H. Gabler* (Anorg. und Phys.-Chem. Inst. der Univ. Wien). **Lichtstreuungsmolekulargewichte von thermischen Styrolpolymerisaten.** (Makromol. Chem. **37**, 53–63, 1960.)

Es werden Ergebnisse von Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen vorgelegt, die an kinetisch gut definierten Styrolpolymerisaten vorgenommen wurden. Styrol wurde unter genau reproduzierbaren Bedingungen isotherm polymerisiert, daher ist sowohl der mittlere Polymerisationsgrad wie auch die Verteilungsfunktion eindeutig festgelegt. Aus den Lichtstreuungsmessungen in Butanon und Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich für α in der Beziehung $[\eta] = K \cdot \bar{M}_w^{\alpha}$, wobei $[\eta]$ in Toluol bestimmt wurde, der Wert $\alpha = 0{,}73$. Wird α auf anderem Weg bestimmt, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit diesem Wert. In Toluol erhält man dagegen $\alpha = 0{,}62$. Diese Abweichung wird diskutiert, zumal bei höheren Konzentrationen dieser α-Wert auch in Tetrachlorkohlenstoff erhalten wird. Da aber so niedrige Konzentrationen, wie sie in Tetrachlorkohlenstoff möglich sind, in Toluol meßtechnisch nicht mehr erfaßt werden können, wird vermutet, daß diese Abweichung eine konzentrationsbedingte ist. Für das Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichts der untersuchten Polystyrole werden als Funktion des *Staudinger*-Index (der Grenzviskositätszahl) in Toluol die folgenden Beziehungen erhalten:

$$\log \bar{M}_w = 2{,}71 + 1{,}37 \log [\eta]_{Tol};$$
$$\log \bar{M}_n = 2{,}41 + 1{,}37 \log [\eta]_{Tol}; \; [\eta] \text{ in ml} \cdot g^{-1}.$$

Erich Best (Frankfurt a. M.)

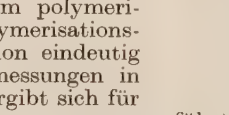
Coover, H. W. jr., *R. L. McConnel* und *M. A. McCall* (Res. Labs., Tennessee Eastman Co., Div. of Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn., USA). **Flammenresistente Polymere. Polyphosphate und Polyphosphonate aus aromatischen Dihydroxy-Verbindungen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 409–411, 1960.)

Mit dem Ziel, Polymere zu erhalten, die flammenresistent sind, wurden aromatische Dihydroxy-Verbindungen mit Phosphorsäurechloriden, aromatischen Phosphorsäureestern und Phosphorsäuren umgesetzt. Die Kondensation einer aromatischen Dihydroxyverbindung, deren Hydroxygruppen nicht in O-Stellung zueinander stehen, liefern mit Phosphorsäuredichlorid oder mit Arylphosphorsäuredichlorid Polyester. Solche, deren OH-Gruppen in O-Stellung zueinander stehen, ergeben cyclische Ester. Als günstigster Katalysator für die Reaktion wurde wasserfreies $MgCl_2$ ermittelt. Auch neutrale Ester, wie Triphenylphosphat oder Diphenyl-phenylphosphonat u. a., reagieren mit aromatischen Dihydroxyverbindungen unter Umesterung. Die Produkte waren im allgemeinen hart, spröde und flammbeständig. Einige konnten zu Fasern verarbeitet werden.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Coover, H. W. jr., *R. L. McConnel* und *N. H. Shearer* jr. (Res. Labs., Tennessee Eastman Co., Div. of Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn., USA). **Flammenresistente Polymere. Polyphosphonamide aus Phosphondiamiden.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 412–414, 1960.)

Erhitzt man Phenylphosphondiamid über seinen Schmelzpunkt, so gibt es Ammoniak ab und bildet Kondensationsprodukte. Die physikalischen Eigenschaften dieser Produkte hängen sehr stark von der Herstellungstemperatur ab. Bei Temperaturen, die nur wenig über dem Schmelzpunkt liegen, erhält man noch einigermaßen lösliche Produkte, deren Molekulargewicht zu 100–300 bestimmt wurde, es dürfte sich dabei um cyclische Oligomere handeln. Bei 225°–300° wird pro Mol Diamid ein Mol Ammoniak frei. Dies und die Ordnung der Reaktion (2. Ordn.) zeigen eine intermolekulare Reaktion an, die sehr wahrscheinlich zu Polymeren der Struktur



führt.

Ferner wurden Polyphosphonamide durch Kondensation von Phenylphosphondiamid mit Harnstoff und Thioharnstoff erhalten. Viele dieser Produkte können als Flammschutzmittel für viele Materialien dienen, ferner auch als Licht-Stabilisatoren für Polyvinylchlorid.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Das, K. S., M. Feld u. *M. Szwarc* (Dept. of Chem., State Univ. Coll. of Forestry, Syracuse Univ., Syracuse, N. Y., USA). **Assoziation von Polymeren, die Aktivierungsenergie benötigt.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1506–1507, 1960.)

Es wird gezeigt, daß es sich bei der langsamen Viskositätszunahme einer THF-Lösung von Polystyrol, das durch Polymerisation von Styrol in THF mit Naphthalinlithium dargestellt worden war, nicht, um eine Polymerisation, sondern um eine Aktivierungsenergie benötigende Assoziation handelt. Zwei Erklärungsmöglichkeiten für dieses Phänomen werden gegeben.

W. Eisenmann (Würzburg)

Ebata, M. (Lab. of Biochem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Temperatureinfluß auf die Viskosität und die optische Drehung von Poly-ε-aminocaproyl-α-alanin.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 899–901, 1960.)

Viskosität und optische Drehung des synthetischen Polymers Poly-ε-aminocaproyl-α-alanin wurden in Verbindung mit der reversiblen Wärme-

koagulation untersucht. Die minimale Viskosität der Lösung des Poly-ε-aminocaproyl-D,L-alanin wurde bei 55° festgestellt. Erhitzen der Lösung des Poly-ε-aminocaproyl-L-alanin bewirkt einen Anstieg ihrer Laevorotation und eine Verschiebung ihrer Dispersionskonstanten nach kürzeren Wellenlängen. Der Mechanismus der reversiblen Wärmekoagulation des Polymers wird auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse diskutiert.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Manecke, G. und *S. Singer* (Fritz-Haber-Inst. der Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Über einige chemische Umsetzungen an Polyaminostyrol.** (Makromol. Chem. **37**, 119–142, 1960.)

Es wird über chemische Umsetzungen an Polyaminostyrol berichtet, aus dem reaktionsfähige Trägersubstanzen für physiologisch wirksame Eiweißkörper hergestellt werden sollen. Die Zusammensetzung des aus Polyaminostyrol durch Phosgenierung erhaltenen Poly-4-isocyanatstyrols wurde untersucht und die Analysenmethoden werden diskutiert. Weiter wurde das Polyaminostyrol diazotiert und aus den Diazoniumsalzen Poly-4-chlorstyrol und Poly-4-fluorbenzol hergestellt und dieses wieder nitriert. Eine weitere interessante Umsetzung ergab sich mit 2,4-Dinitro-1,5-difluorbenzol zu Poly-4-2′,4′-dinitro-5′-fluorphenyl-aminostyrol. Es wird dann noch die Umsetzung des Diazoniumchlorids des Polyaminostyrols mit SO_2 zum Sulfochlorid beschrieben. Die Zusammensetzung der polymeren Produkte und ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber den aktiven Gruppen von Eiweißmolekülen werden untersucht, und von einigen der erhaltenen Produkte werden die IR-Spektren vorgelegt.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G. (Inst. für physik. Chemie der Univ. Mainz). **Moleküldimensionen von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln auf Grund hydrodynamischer Messungen.** (Makromol. Chem. **37**, 97–107, 1960.)

Ein fraktioniertes Polystyrol vom Molekulargewicht $M_- = 540000$ wurde in Chloroform, Toluol, Methyläthylketon und Cyclohexan auf seine Diffusion, Viskosität und Sedimentation untersucht. Hierbei ist Chloroform ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol, Cyclohexan dagegen ein Θ-Lösungsmittel, d. h. der 2. Virialkoeffizient B wird 0, es findet keine Wechselwirkung innerhalb der Lösung statt. Daher nehmen die Dimensionen beim Übergang zwischen diesen Lösungsmitteln ab. Mit diesen Dimensionen ändern sich aber auch die Viskosität und die Diffusion und damit auch die Sedimentation, die ja mit beiden im Zusammenhang steht. Die entsprechenden hydrodynamischen Konstanten werden gemessen und die Ergebnisse dazu benutzt, um aus der Viskositätstheorie den Knäueldurchmesser zu bestimmen und das Verhalten von Reibung und Viskosität zu klären. Es zeigt sich, daß bei zunehmender Wechselwirkung innerhalb der Lösung die Diffusionszahl abnimmt; je größer also das Knäuel wird, um so größer ist auch die Reibung. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messungen von *G. Vallet* aus dem Jahre 1950 nicht überein. Der Trägheitsradius und der Fadenendenabstand des Polystyrols ergeben sich nach den vorgelegten Messungen als eindeutige Funktionen der Viskositätszahl in den verschiedenen Lösungsmitteln. Der Zusammenhang wird besonders dann übersichtlich, wenn man die theoretischen Werte für die Grenzfälle der Knäuelkonfigurationen betrachtet.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Peterlin, A., F. Kražovec, E. Pirkmajer und *I. Levstek* (Inst. of Phys. Univ.; J. Stefan Inst., Ljubljana, Jugoslawien). **Dilatometrische und magnetische Kernresonanzuntersuchung von Polyäthylen mit verschiedenem Verzweigungs- und Kristallisationsgrad.** (Makromol. Chem. **37**, 231 bis 242, 1960.)

Um die Kettenbeweglichkeit, die Kristallinität und deren Abhängigkeit von der Temperatur bei verzweigten und geradkettigen Polyäthylenproben zu untersuchen, wurden dilatometrische Messungen und Messungen der magnetischen Kernresonanz sowohl an hochverzweigtem *DuPont*-Polyäthylen wie auch an fast unverzweigtem Marlex 50 vorgenommen. Die Proben wurden in normalem, teilweise kristallinem und praktisch völlig kristallinem Zustand untersucht, wobei ein besonderes Kristallisationsverfahren gestattet, fast hohlraumfreie Kristalle aus Marlex 50 zu erhalten. Die Messungen ergaben, daß reine Kristalle einen scharfen Schmelzpunkt aufweisen und in festem Zustand praktisch keine Relaxationserscheinungen zeigen. Die Kernresonanzspektren zeigen bei verzweigten Polyäthylenproben selbst bei —170° noch Reste der schmalen Linie, bei Marlex verschwindet sie ganz. Unter 70° ist sie in reinen Kristallen nur schwach, über dieser Temperatur erscheint sie und bleibt dann auch bei erneuter Abkühlung. Die Änderung der Kristallstruktur ist demnach irreversibel.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Ross, P. D. u. *U. P. Strauss* (School of Chem., State Univ., New Brunswick, N. J., USA). **Gegenion-Bindung durch Polyelektrolyte. 5. Mitt.: Der Einfluß der Bindung von einwertigen Kationen durch Polyphosphate auf die spezifische Viskosität.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1311–1314, 1960.)

Die Einwirkung von Alkalimetallionen auf die molekularen Dimensionen eines langkettigen Polyphosphats wurde durch Viskositätsmessungen bei 0° in wäßrigen Lösungen, die mit Tetramethylammoniumbromid bei einer Ionenstärke von 0,2 gehalten wurden, untersucht. Alle Alkalimetallionen setzen die spezifische Viskosität herunter, jedoch auf verschiedene Weise. Es wird gezeigt, daß die spezifische Viskosität weder eine alleinige Funktion des Ionisationsgrades des Polyphosphates noch des Bindungsgrades der Alkalimetallionen ist. Dieses Ergebnis deutet auf die Existenz von spezifischen Lösungsmittel-Unverträglichkeiten der als Seitenglieder gebundenen Ionenpaare hin. Die kürzlichen Ausführungen über die Abhängigkeit der Bindungskonstanten bei der Assoziation der Kationen mit PO_3^--Gruppen von der Kationenkonzentration und den molekularen Dimensionen der Polymerenkette wurde bestätigt.

W. Eisenmann (Würzburg)

Rybníkář, F. (Forsch.-Inst. f. Gummi- u. Kunststoff-Technol., Gottwaldov, ČSR). **Kristallisation von Polyäthylen-terephthalat.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1529–1539, 1960.)

Die Kinetik der isothermen Kristallisation von Polyäthylenterephthalat wurde unter Verwendung einer Röhre mit Dichtegradienten, der Dichtewaage und mikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse werden mit der Gleichung von *Avrami* verglichen. Der Einfluß der vorausgehenden thermischen Behandlung auf die Kristallisationskinetik zeigt unterschiedliche Wirkung von Schmelzdauer und -temperatur auf Größe und Konzentration der thermischen Keime, wie auch derjenigen, die das Schmelzen überstehen. Die mikroskopischen Unter-

suchungen ergaben, daß die Form der Sphärolithe auch in den Fällen kugelförmig ist, bei denen n in der Formel von *Avrami* 2 ist. was im Widerspruch zur Theorie steht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rybnikář, F. (Forsch.-Inst. f. Gummi- u. Kunststoff-Technol., Gottwaldov, ČSR). **Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit des Polyäthylenterephthalats.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1540–1544, 1960.)

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit wurde an Polyäthylenterephthalat im Gebiet unterhalb der Schmelztemperatur mit den bekannten theoretischen Beziehungen verglichen. Dabei zeigte es sich, daß nicht mit Sicherheit festzustellen ist, ob die Wachstumsgeschwindigkeit durch eine sekundäre Keimbildung geregelt wird, die an der Oberfläche des wachsenden Keimes erfolgt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shiraki, M. u. *E. Nagai* (Osaka Industr. Res. Inst., Oyodo-ku, Osaka, Japan). **Untersuchungen über die Struktur von Vinylpolymeren unter Verwendung einiger Modellverbindungen.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 976–979, 1960.)

Die Strukturen von Polyvinylalkoholen, Polyvinylhalogeniden und Polyvinylacetat wurden unter Verwendung von niedrigmolekularen Modellsubstanzen durch Vergleich der UR-Spektren untersucht. Im allgemeinen erwies sich die Herstellung von zwei Modellen notwendig, die den Sequenz-Elementen in der Polymerkette entsprachen, d. h. in einem Fall mit isotaktischer, im anderen mit syndiotaktischer Konfiguration. Meso- und racemisch 2,4-disubstituiertes Pentan erwiesen sich als die zwei einfachsten Modelle. Pentan-2,4-diol wurde durch Hydrierung von Acetylaceton unter Verwendung von *Raney*-Nickelkatalysator hergestellt; Trennung in die α- und β-Isomeren gelang durch Ionenaustauscher-Chromatographie. Die Stereo-Isomeren der 2,4-Dihalogenpentane und des 2,4-Diacetoxypentans wurden durch Halogenierung und Acetylierung der α- und β-Diol-Isomeren unter Verwendung von Halogenwasserstoffen und Essigsäureanhydrid gewonnen. Die beobachteten physikalischen Eigenschaften der α-Form-Isomeren, nämlich starke Adsorption an Ionenaustauscherharz, niedriger Schmelzpunkt und die Infrarotspektren, zeigten, daß die α-Form wahrscheinlich die Meso-Form ist. Es ergab sich außerdem, daß die Infrarotspektren dieser Isomeren ganz ähnlich denjenigen der entsprechenden Polymeren waren, folglich daß diese Modelle ein brauchbares Mittel zur Klärung der Molekelstruktur der Vinylpolymeren bilden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Starkweather, H. W. jr. u. *R. H. Boyd* (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Die Schmelzentropie einiger linearer Polymere.** (J. Physic. Chem. **64**, 410–414, 1960.)

Die Schmelzentropie von kristallinen Hochpolymeren läßt sich entweder aus colorimetrischen Daten oder aus der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Druck, vom Verdünnungsmittel oder vom Molenbruch eines einzigen kristallisierbaren Co-Monomers bestimmen. Sie wird hier für drei stofflich lineare Polymere – Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen und Polyoxymethylen – diskutiert. Diese Entropie scheint aus verschiedenen Anteilen zusammengesetzt zu sein: 1. der Entropie, die sich aus der Volumenzunahme beim Schmelzen herleitet, 2. der Unordnungsentropie, die in allen Lösungen vorliegt, und 3. der Entropie durch Rotationsisomerie, die darauf beruht, daß polymere Moleküle in der Schmelze mehrere Konfigurationen besitzen. Der Entropieanteil aus der Volumenänderung wird aus experimentellen Daten für alle drei Stoffe berechnet. Die Rotationsentropie wird aus einem Gittermodell unter Berücksichtigung der sterischen Hinderung theoretisch bestimmt. Die Entropieänderung beim Schmelzen der betrachteten Hochpolymeren läßt sich aus der Energiedifferenz zwischen den Rotationsisomeren bestimmen. Die Unordnungsentropie ist im Modell vergleichbar mit der Schmelzentropie der einfachsten niedermolekularen Bausteine.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Trotman, J. und *M. Szwarc* (Dept. of Chem., State Univ. Coll of Forestry at Syracuse Univ., Syracuse, N. Y., USA). **Bestimmung der Anzahl aktiver Enden in „lebendem" Polystyrol.** (Makromol. Chem. **37**, 39–45, 1960.)

Führt man eine anionische Polymerisationsreaktion in Abwesenheit von Substanzen aus, die kettenabbrechend wirken, wie etwa Wasser, Sauerstoff, Protonendonatoren usw., so erhält man Polymere, die in der Lage sind, bei weiterem Zusatz von Monomer die Reaktion weiterzuführen. Die Bezeichnung „lebende" Polymere hierfür wird aber auch gebraucht für solche Arten, die als Intermediärstufen für Blockpolymerisationen dienen, oder für solche Polymere, die funktionelle Endgruppen enthalten. Es werden nun zwei Methoden beschrieben, um die „lebenden" Enden zu bestimmen. Einmal setzt man das Carbanion mit *Michlers* Keton in Gegenwart von mindestens 0,01 Mol/l einer *Lewis*-Säure (z. B. $FeCl_3$) in wasserfreiem THF um und bestimmt die Extinktion des durch Oxydation gebildeten Farbstoffs, zum anderen läßt man die Endgruppen mit $^{14}CO_2$ reagieren und bestimmt die spezifische Aktivität des niedergeschlagenen Polymers. Die Methoden liefern übereinstimmende Ergebnisse. Es wird gleichzeitig bewiesen, daß CO_2 keine Vergrößerung des Molekulargewichtes bewirkt, daß also die von *Gilman* vermutete Reaktion:

$$Ph.Li + CO_2 \rightarrow Ph.COO^-Li^+$$

und

$$Ph.Li + Ph.COO^-Li^+ \rightarrow Li^+{-}O{-}\overset{\displaystyle Ph}{\underset{\displaystyle Ph}{C}}{-}O^-Li^+ \xrightarrow{H_2O} Ph{-}CO$$

nicht auftritt. Es wird ferner das Ausbleiben der Reaktion von $-CH(Ph)^-$ mit $-CH(Ph)-COO^-$ mit der schnellen Reaktion von Ph^- mit $Ph-COO^-$ verglichen. Der Unterschied in diesem Verhalten zeigt den Unterschied der Reaktionsfähigkeit der Ph^-- und Benzylionen infolge Stabilisierung der Resonanz mit dem Benzolkern, der den Erwartungen durchaus entspricht.
Erich Best (Frankfurt a. M.)

Mochizuki, T. (Res. Lab., Kurashiki Rayon Co., Ltd., Kurashiki-shi, Okayama, Japan). **Schmelzpunktbestimmung von Polyvinylalkohol durch Beugung von Röntgenstrahlen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 1203–1206, 1959.)

Die Beugung von Röntgenstrahlen durch wärmebehandelte Polyvinylalkohol-Filme wurde untersucht. Erfolgte die Wärmebehandlung etwas unterhalb 220°, so war eine selektive Orientierung der Kristallite in einer Ebene zu beobachten, bei 230° jedoch variierte das Intensitätsverhältnis zwischen

den Ebenen (10$\bar{1}$) und (101), außerdem ergab sich, daß die selektive uniplanare Orientierung verschwand. Das Intensitätsverhältnis erwies sich als abhängig vom Polymerisationsgrad des Polyvinylalkohols, der Temperatur der Filmbildung und der Dauer der Wärmebehandlung. Die Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlen war bei den bei 230° wärmebehandelten Filmen sehr schwach im Vergleich zu den bei 220° behandelten. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß der scheinbare Schmelzpunkt des Polyvinylalkohols zwischen 220° und 230° liegen muß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wenger, F. (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Monodisperses Poly-α-methylstyrol.** (Makromol. Chem. **37**, 143–148, 1960.)

Läßt man metallisches Natrium auf monomeres Styrol in THF bei 30° einwirken, also über der Grenztemperatur für lange Ketten, so entstehen kurzkettige, polymere Dianionen. Diese entfernen bei geeignetem Überschuß die Verunreinigungen aus dem Monomer, indem sie selbst desaktiviert werden, und starten andererseits die Polymerisation des so gereinigten Monomers. Es ist dies eine sehr einfache Arbeitsmethode für die Synthese von monodispersem Poly-α-methylstyrol. Die eigentliche Polymerisation findet bei —78° statt. Die so erhaltenen Polymere wurden in der Lichtstreuungsapparatur und osmotisch untersucht und ergaben praktisch identische Molekulargewichte. Das Verhältnis von $\overline{M}_w$:$\overline{M}_n$ wurde aus Fraktionierungsergebnissen zu 1,03 bestimmt. Wurden zwei Polymere auf diese Weise bei sehr verschiedenem Reinheitsgrad hergestellt, so verschob sich das Verhältnis nur auf 1,05 bzw. 1,06.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Wilski, H., (Frankfurt/M.-Höchst). **Spezifische Wärme von Polypropylen.** (Kunststoffe **50**, 335 bis 336, 1960.)

Von isotaktischem Polypropylen wurden die auf 20° bezogene mittlere spezifische Wärme und die Enthalpie im Bereich von 0°–300° gemessen. Die wahre spez. Wärme bei 0° beträgt 0,380 kcal/kg°. Die Enthalpiekurve hat bei etwa 166°, dem Ende des Schmelzbereichs, einen Knick. Oberhalb davon ist die Enthalpie eine lineare Funktion der Temperatur. *A. Giller* (Wiesbaden)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Barrollier, J. (Haupt-Lab. d. *Schering* A.G., Berlin). **Beitrag zur direktphotometrischen Auswertung von Pherogrammen auf Trockenfilmen.** (J. Chromatogr. **4**, 99–107, 1960.)

Drei Wege zur Herstellung von Trockenfilmen werden besprochen, die sich zur Verwendung als Elektro-Pherogramme für die Auswertung in Extinktionenschreibern eignen. (1) Elektrophorese in durchsichtigen Gelen auf durchsichtigen Trägerfolien. Außer dem bekannten Agar-Agar-Gel wird ein Collodium-Gel verwendet, das besonders durchsichtige Filme liefert. (2) Pherogramme auf Trägern aus Acetylcellulose (Acetylpapier, Membranfolien) lassen sich durch Lösungsmittel zu durchsichtigen Filmen sintern. Die Transparenz der Membranfolien wird durch Phenolspray verbessert. (3) Ein elektrophoretisches Kopierverfahren wird beschrieben, bei dem der Farbstoff von einem Papierpherogramm auf einen durchsichtigen Film aus gehärteter Gelatine übertragen wird. Vom gleichen Original lassen sich mehrere Kopien anfertigen. Arbeitsvorschriften für die Herstellung der Filme sind angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bermes, E. W. u. *H. J. McDonald* (Dept. of Biochem., The Graduate School; Stritch School of Med., Loyola Univ., Chicago, Ill., USA.) **Eine praktische experimentelle Methode für die Umwandlung der Werte der elektrischen Beweglichkeit in Papierträgern auf diejenigen in freier Lösung. Die isoelektrischen Punkte der Human-Serumlipoproteine.** (J. Chromatogr. **4**, 34–41, 1960.)

Beschreibung einer praktischen experimentellen Methode zur Umwandlung der ionographisch bestimmten Werte der Beweglichkeit von Substanzen, wie Proteinen und Lipoproteinen, in diejenigen Werte, wie sie sich in freier Lösung ergeben. Die sich bei dieser einfachen, theoretisch übersichtlichen Methode ergebenden Werte stimmen ziemlich gut mit den experimentell bestimmten überein. Um zu gültigen Resultaten zu kommen, muß die ionographische Beweglichkeit sowohl des Wanderers, wie auch des elektroosmotischen Indikators während des gesamten Experimentes konstant bleiben. Für jeden Satz gleicher experimenteller Bedingungen sind vier Bestimmungen nötig. Diese umfassen die experimentelle Bestimmung der ionographischen Beweglichkeit, des R_D-Wertes, eines modifizierten R_F-Wertes für den Wanderer und den elektroosmotischen Indikator. Die Messungen müssen unter identischen Bedingungen von Feuchtigkeit und Horizontalität des Papiers durchgeführt werden. Diese Methode wurde angewandt zur Bestimmung der Beweglichkeiten in freier Lösung für Rinderserumalbumin, Human-Serum-β-Lipoproteine, Ovalbumin und β-Lactoglobulin. Die erhaltenen Werte stimmten ziemlich gut mit denen, die sich bei der experimentellen Bestimmung nach der klassischen Elektrophorese in freier Lösung ergaben, überein.

Die isoelektrischen Punkte der Human-Serum-α- und β-Lipoproteine wurden ebenfalls bestimmt; auch hier ergab sich befriedigende Übereinstimmung mit bereits bekannten Werten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brenden, B. B., H. W. Newkirk und *J. L. Bates* (Hanford Labor. Operation, General Electric Comp., Richland, Wash., USA). **Grundlagen der Hochtemperatur-Mikroskopie.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 246–251, 1960.)

Verff. geben eine Literaturübersicht über Stand und Ausbildung mikroskopischer Objektive für Hochtemperaturarbeiten, mikroskopischer Hochtemperaturöfen und über Probleme der Hochtemperatur-Mikrophotographie allgemein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Cadle, R. D. und *W. C. Thuman* (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Cal., USA). **Filter aus organischen Fasern mit Durchmessern unter 1μ zum Auffangen von Teilchen aus der Stratosphäre.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 315–316, 1960.)

Um Proben aus der Stratosphäre und der oberen Troposphäre auf kleinste Partikel zu untersuchen, wurden Filter benötigt, die für Submikronteilchen ein größeres Rückhaltevermögen haben, einen sehr geringen Metallgehalt besitzen, veraschbar sind und außerdem einen Druckverlust von weniger als 100 mm Wassersäule aufweisen. Es wurden organische Fasern produziert, indem man in einen starken Luftstrahl Lösungen von Polystyrol in Methylen-

chlorid einbläst. Die so entstehenden Fasern prallen gegen Dracon-Netze und bilden dort eine Matte, die durch Rollen mit einer schrotgefüllten, 17 kg schweren Glaswalze auf einer ebenen Glasunterlage gepreßt wurde. Wenn unter sauberen Bedingungen gearbeitet wird, so erfüllen die Filter alle gestellten Anforderungen. Ein beträchtlicher Bereich verschiedener Filtercharakteristiken kann erfaßt werden durch Veränderung der Konzentration der eingesprühten Lösung und des Preßdruckes. Solche Filter sind sehr nützlich für viele Aerosol-Probleme, weil sie sehr rein sind, ferner leicht hergestellt werden können und in ihrer Charakteristik sehr variabel sind. *Erich Best* (Frankfurt a. M.)

Cavalier, G. (Dept. of Phys. Chem., Inst. de Recherches de la Siderurgie, Saint Germain-en-Laye, S.-et-O., Frankreich). **Mikroskopische Sichtbarmachung des Kristallwachstumes in Schmelzen und Messung der Schmelztemperatur.** (Ceram. Bull. **39**, 142–144, 1960.)

Die in einer Pt- oder Mo-Drahtschlinge kapillar gehaltene Schmelze wird durch einen die Schlinge durchströmenden Wechselstrom erhitzt, wonach ein feines Thermoelement in die Schmelze eingeführt wird. Unter geeigneter Beleuchtung werden Kristallisationserscheinungen und -temperaturen gemessen. Die Temperatur, bei der Flüssigkeit und Kristall koexistieren, wird bei $CaSiO_3$ zu 1547°, bei $Ca_2Al_2SiO_7$ zu 1596°, bei $CaMgSi_2O_6$ zu 1389° und das Eutektikum zu 1266° gemessen, wobei die Genauigkeit $\pm$ 2° beträgt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Clarke, J. K. A. u. *A. D. E. Pullin* (Dept. of Chem., Queens Univ., Belfast, Irland). **Ein Apparat zur spektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle und des Infrarot-Spektrums von Ameisensäure auf Nickel-Silica-Kontakten.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 534–539, 1960.)

Es wird ein Apparat zum Studium der Infrarot-Spektra von Verbindungen, die auf nickelhaltigem SiO_2 chemisorbiert sind, beschrieben. Ergebnisse, die bei Untersuchungen der Chemisorption von Ameisensäure erzielt wurden, zeigen, daß das Formiation bevorzugt chemisorbiert wird. Dieser Befund stimmt mit volumetrischen Adsorptionsmessungen, von *Tamaru* mitgeteilt, und mit Infrarot-Untersuchungen von *Hirota*, *Fahrenfort* und *Hazebroek* überein. Eine Schwierigkeit experimenteller Art bestand darin, daß es nicht einfach ist, in Standard-Spektrometer gepulverte Proben in senkrechter Anordnung einzuführen. Deshalb mußte eine dünne Scheibe gepreßt werden, die in einer Spezialzelle mit Platinhalter eingesetzt werden konnte. Hiermit wurde die Zersetzung von Ameisensäure an Übergangsmetallen untersucht, um die katalytische Aktivität von Metallen aufzuklären. Die oben erwähnten Autoren haben ähnliche Studien an Kupfer, Nickel und Zink betrieben, ohne die Technik derart zu modifizieren, Es wird eine Skizze der Untersuchungszelle angegeben und mitgeteilt, daß die auf nickelhaltigem SiO_2 chemisorbierte Ameisensäure bei 140° in Wasser und Kohlenmonoxyd zersetzt wird.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Haupin, W. E. (Aluminium Comp. of America, Alcoa Res. Lab. New Kensington, Pa., USA). **Hitzdrahtmethode zur Schnellbestimmung der Wärmeleitfähigkeit.** (Ceram. Bull. **39**, 134–141, 1960.)

Die Wärmeleitfähigkeit von hochfeuerfester Chamotte und von Wärmedämmungsmaterialien wird mit technischer Genauigkeit mittels der Hitzdrahtmethode bestimmt, die darauf beruht, daß ein in die Probe eingelassenes Thermoelement sowohl als Wärmequelle als auch als Thermoelement dienen kann. Das Thermoelement wird mit Wechselstrom geheizt, wobei ein Kondensator den vom Thermoelement ausgehenden Strom blockiert. Andererseits wird der vom Thermoelement erzeugte Strom und damit die entsprechende Temperatur gemessen, während der Heizstrom durch einen Induktor blockiert wird, Eine Schaltskizze ist angegeben. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Heide, H. G. (Inst. f. Elektronenmikrosk., F. Haber Inst. d. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Elektronenmikroskopie von Objekten unter Atmosphärendruck oder unter Drucken, welche ihre Austrocknung verhindern.** (Naturwiss. **47**, 313–317, 1960.)

Mitteilung heute gegebener Möglichkeiten, Objekte nicht in ein Vacuum bringen zu müssen und sie damit völlig zu entwässern. Dies geschieht durch so dünne Gasschichten, daß Kontrastverschlechterung vermieden wird, und durch Verwendung von Gasen hohen Feuchtigkeitsgehalts und Druckes. Weitere Schwierigkeiten bei organischen Objekten sind ebenfalls vermeidbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Montant, C. u. *J. M. Touze-Soulet* (Lab. de Cryptogamie, Fac. des Sci., Toulouse, Frankreich). **Elektrophorese von Aminosäuren auf Cellulose-Pulver.** (Bull. Soc. Chim. biol. **42**, 161–166, 1960.)

Beschreibung einer einfachen und billigen Apparatur, die die rasche Fraktionierung eines Aminosäurengemisches unter Verwendung eines p_H-3,9-Puffers (Pyridin, Essigsäure und Wasser) ermöglicht. Als Träger fungiert hier Cellulosepulver; die Ergebnisse entsprechen etwa denen bei der Papierchromatographie. Eine genaue Arbeitsvorschrift ist angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Phelps, G. W. (United Clay Mines Corp., Trenton, N. Y., USA). **Praktische Korngrößebestimmung in Tonen. 5. Mitt.: Logarithmische Wahrscheinlichkeitskurven.** (Ceram. Bull. **29**, 267–269, 1960.)

Es wird die Anwendbarkeit logarithmischer Wahrscheinlichkeitskurven für die Korngrößebestimmung verschiedener Tone besprochen und verallgemeinert, daß sie nur innerhalb der Größenordnung von 0,2–10 μ anwendbar sind. Ist *A* ein Material mit Teilchengröße 0,1–5 μ, *B* mit 0,1–20 μ, *C* mit 2–50 μ, so ergeben diese für sich allein geradlinige Suspensionskurven (100 g Ton, 2900 ml Wasser, 0,5% des Tones Na-Hexametaphosphat), Mischungen von *A* und *B* ebenfalls; Mischungen von *A* und *C*; *A*. *B* und *C*, und *B* und *C* ergeben jedoch S-förmig gekrümmte Kurven.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Analyse

Matussek, N. (Dtsch. Forsch.-Anst. f. Psychiatrie, Max-Planck-Inst., Biochem. Abt., München 23). **Eine quantitative Mikrobestimmung für Histamin in Gewebeextrakten.** (Naturwiss. **47**, 324, 1960.)

Nach Auftrennen des Gemisches durch eine Hochvolt-Trägerelektrophorese mittels *Wieland*schem Pherographen (Ang. Chem. **69**, 191, 1957) an Papier wird die Histaminbande am isolierten

Krummdarm des Meerschweinchens getestet. Einzelheiten der Arbeitsweise und der erreichbaren Genauigkeit werden mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ovenfors, C. (Roy. Inst. of Technol., Div. of Food Chem., Stockholm, Schweden). **Chromatographische Trennung von Niazin und seinen Derivaten auf einer Präparationsskala unter Benutzung der ChroMax-Drucksäule.** (Science Tools, Stockholm, **7**, Nr. 1, 1–5, 1960.)

Außer Beschreibung der Apparatur und ihrer Anordnung werden zuerst Versuche der Trennung von Niazinderivaten mit einem und zweien der Lösungsmittel mitgeteilt. Die Trennung von 5 Mischungsanteilen (Di- und Triphosphorpyridinnucleotid, Niazin- und N-Methylnikotinamid und Niazin) mit je maximal 10 mg erfordert drei Lösungsmittel, nämlich n-Butanol/1,5 mol. HN_3 1000:160, n-Propanol/0,1mol. Phosphatpuffer p_H 6,8 80:20 bzw. 55:45. Außerdem werden präparative Versuche mit verschiedenen Probemischungen mitgeteilt, bei denen durch bioautographische Tests eine gute Reinheit der erhaltenen Fraktionen nachgewiesen wird. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Anonym (Allied Chemical, USA). **A-C Polyäthylene für die Kautschukverarbeitung.** (USID **2**, ILB-4, 1960.)

Die A-C Polyäthylene sind durchscheinend weiß, lichtbeständig, geschmacklos und ungiftig. Sie haben durchschnittliche Molekulargewichte von 1500–5000 und Schmelzpunkte von 94–110°. Die durchschnittliche Viskosität beträgt bei 140° im allgemeinen 100–230 cP, bei der Type 615 jedoch 4000 cP. Wegen dieser Eigenschaften sind die A-C Polyäthylene gute Verarbeitungshilfsmittel für Natur- und Kunstkautschukmischungen. Sie sind mit Elastomermischungen bis zu 10 Teilen/100,0 Teilen Elastomer ohne weiteres verträglich. In Gummimischungen verringern sie die Schrumpfung und die Neigung zum Kleben. Die Füllstoffverteilung, der Abrieb, die Spritzbarkeit, die elektrischen Eigenschaften, die Beständigkeit gegen Öle, Säuren und Alkalien und der Oberflächenglanz werden verbessert. Es ist auch eine emulgierbare Type (A-C Polyäthylene 629) entwickelt worden, die mit Latices verarbeitet werden kann.

Der technologische Effekt der A-C Polyäthylene wird an Hand von SB-Kaltkautschuk-, Nitrilkautschuk-, Hypalon 20- und Neoprenmischungen dargestellt (26 Tabellen).

A. Giller (Wiesbaden)

Broussard, L. u. *D. P. Shoemaker* (Esso Res. Labors., Baton Rouge, La., USA). **Die Strukturen von synthetischen Molekularsieben.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1041–1051, 1960.)

Die Kristallstrukturen von synthetischen Molekularsieben, die gewöhnlich als

$$4\,A\ (Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot x\,H_2O)\,,$$

$$5\,A\ (^1/_3\,Na_2O \cdot {}^2/_3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot x\,H_2O)$$

und $$13\,X\ (Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}8\,SiO_2 \cdot x\,H_2O)$$

bezeichnet werden, wurden in ihren hydratisierten Formen, die 25–35 Gewichtsprozent Wasser enthalten, untersucht. Diese Untersuchungen zeigen, daß alle drei Siebe ein gemeinsames, als „Sodalith"-Einheit bezeichnetes Bauelement aufweisen, das insgesamt 24 Si- und Al-Ionen enthält, die mit 36 Sauerstoffionen verbunden sind. In den 4A- und 5A-Sieben sind diese Sodalith-Einheiten in einem einfachen kubischen System angeordnet, in dem die Sodalith-Einheiten über vier Brücken-Sauerstoffionen miteinander verbunden sind. Im 13X-Sieb sind die Sodalith-Einheiten tetraedrisch angeordnet (Diamant-Gitter), wobei die Sodalith-Einheiten über sechs Brücken-Sauerstoffionen miteinander verbunden sind. Es wurden dreidimensionale *Fourier*-Analysen ausgeführt, um die Atompositionen des Gerüstgitters zu bestimmen und die Kationen zu lokalisieren. Die meisten der Kationen wurden nahe den Zentren der sechsgliedrigen Sauerstoffionen-Ringe der Sodalith-Einheiten gefunden. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Fischer, R. F. (Shell Development Co., Emeryville, Cal., USA). **Polyester aus Epoxyden und Anhydriden.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 321–323, 1960).

Es wird über die Reaktion von Epoxyden mit Säureanhydriden zu Polyestern berichtet. Die Vorteile dieses Verfahrens werden aufgezeigt, z. B. werden im Gleichgewicht keine flüchtigen Stoffe gebildet, deren Entfernung mühsam ist, das Molgewicht des gewünschten Polyesters kann leicht geregelt werden durch Zusatz von Substanzen mit aktivem Wasserstoff u. a. m. Die Reaktion ist derart spezifisch, daß bedenkenlos auch ein Überschuß an Epoxyd eingesetzt werden kann. Die Reaktion wird durch tertiäre Amine katalysiert. Ein Reaktionsmechanismus wird angegeben, und die erhaltenen Produkte werden beschrieben.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Ilardo, C. S. und *B. O. Schoepfle* (Hooker Chem. Corp., Niagara Falls, N. Y., USA). **Epoxydharz-Systeme auf der Basis epoxydierten Sojabohnenöls und HET-Anhydrid.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 323 bis 324, 1960.)

Die relativ teuren Epoxydharze machen es notwendig, daß nach billigen Ausgangsstoffen für ihre Herstellung gesucht wird. Es wird nun auf die Möglichkeit verwiesen, die ungesättigten Anteile des Sojabohnen- und anderer Pflanzenöle zu epoxydieren und derartige Produkte dann in der Epoxydharzherstellung einzusetzen. Härter und Füllstoffe werden angebenen und die Versuche in Form von Tabellen kurz dargestellt.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Lo, E. S. (Exploratory Res. Dept., Permacel, New Brunswick, N. J., USA). **Ein Epoxydharz aus Phenolphthalein.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 319–321, 1960.)

Es wird über ein Epoxydharz aus Phenolphthalein berichtet, das eine höhere Zersetzungstemperatur und bessere Lösungsmittelbeständigkeit aufweist als die üblichen Polymerisate. Eine Untersuchung über den möglichen Reaktionsverlauf wird angeführt, ferner erfolgen Angaben über die Verarbeitung und Anwendung des neuen Harzes. *Erich Best* (Frankfurt a. M.)

Müller, A. und *Pflüger, R.* (Kunststoff-Rohstofflabor der BASF, Ludwigshafen/Rh.). **Eigenschaften, chemischer Aufbau und Kristallinität von Polyamid-Kunststoffen.** (Kunststoffe **50**, 203–213, 1960.)

Die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften von einheitlichen Poly-

amiden aus Lactamen bzw. Diaminen und Dicarbonsäuren werden in Abhängigkeit vom Verhältnis der —CH_2—/—CONH-Gruppen behandelt. Mit wachsendem —CH_2-Anteil nähern sich die Polyamide in ihren Eigenschaften denen des Linearpolyäthylens. Nur weitgehend kristallisierte einheitliche Polyamide mit geringem Gehalt an niedermolekularen Anteilen, Wasser und mit hoher Amidgruppenkonzentration zeigen optimale Festigkeitseigenschaften. Durch aromatische Komponenten können unter Umständen verschiedene Eigenschaften verbessert werden. Weniger kristalline, zum Teil lösliche, transparente Produkte mit niedrigeren Erweichungsbereichen können durch Mischkondensation verschiedener Polyamidbausteine erhalten werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Segal, C. L. und *J. B. Rust* (Materials Res. Dept. Res. Labs., Hughes Aircraft Co., Culver City, Cal., USA). **Epoxydharze aus Resorcinol-Aceton-Kondensationsprodukten.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 324 bis 325, 1960.)

Aus Kondensationsprodukten von Resorcinol und Aceton entstehen eine Reihe von Harzen, die sich über ein weites Gebiet, von Novolacken bis zu transparenten, harten Filmen, verwenden lassen. Es wird ein vermutlicher Reaktionsmechanismus für die Bildung dieser Produkte diskutiert.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Seitz, D. S., F. L. Minnear und *R. E. Dunbar* (School of Chem. Technol., North Dakota Agricult. Coll., Fargo, N. D., USA). **Ionenaustauscher-Harz aus Braunkohle.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 313–314, 1960.)

Wegen ihrer niedrigen Kosten, ihres unbegrenzten Vorrats und einiger natürlicher Austauscher-Eigenschaften scheint Braunkohle eine vielversprechende Basis für die Herstellung von Ionenaustauschern abzugeben. Die ursprüngliche Kapazität kann gesteigert werden durch Wärmebehandlung und Sulfonierung mittels Schwefelsäure. Fortgesetztes Erhitzen oder Sulfonieren über längere Zeiträume läßt die Kapazität nicht proportional anwachsen. Das beste Ergebnis liefert einstündiges Erhitzen auf 100–110° und anschließendes achtstündiges Sulfonieren. Phosphonieren liefert bessere Ergebnisse als eine einfache Wärmebehandlung, aber weniger gute als Sulfonieren. Der beschriebene Prozeß liefert ein Produkt, das im Vergleich mit herkömmlichen Wasserenthärtern gut abschneidet und in der Praxis angewendet werden kann, wenn wirtschaftliche Erwägungen einen teueren Austauscher verbieten. Ein gewisses Problem stellt noch die mögliche Zersetzung des sulfonierten Produkts dar.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Weicksel, J. A. (Cyanamid Comp., Bound Brook, N. J., USA). **Ultraviolettabsorber bedeuten für Kunststoffe neues Leben.** (USID **2**, AB 2–10, 1960.)

2,2′-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenon (Cyasorb UV 24) absorbiert aus dem Sonnenspektrum den Bereich von 300–380 mμ besonders wirkungsvoll. Im Gebiet von 380–400 mμ wirkt es partiell. Der Absorber kann in Schutzfilme eingearbeitet werden, die als UV-undurchlässige Schirme auf Glas, Kunststoffen, Holz, Textilien usw. aufgebracht werden können. Er kann auch unmittelbar zu Kunststoffen zugegeben werden, deren Lichtbeständigkeit dadurch wesentlich erhöht wird. Die UV-Absorption durch UV 24 folgt dem *Beer-Lambert*schen Gesetz. Es ist daher bei geeigneten Kunststoffen möglich, für eine bestimmte Durchlässigkeit die erforderliche Absorberkonzentration zu berechnen.

A. Giller (Wiesbaden)

Willner, J. R. (Roger Williams Techn. & Economic Services, Inc., Princeton, N. J., USA). **Voraussagen über den Epoxydharz-Markt.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 317–318, 1960.)

Es wird ein Überblick gegeben über die Entwicklung, den derzeitigen Stand und die zukünftigen Möglichkeiten der Epoxydharz-Anwendung. Das Verhältnis von Verbrauch und Preis wird anderen Kunststoffen mit ähnlich hohem Verbrauch bei hohem Preis kurz gegenübergestellt.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Wynstra, J., R. P. Kurkjy und *N. H. Reinking* (Union Carbide Plastics Co., Div. of Union Carbide Corp., Bound Brook, N. Y., USA). **Glycidyl-Äther-Reaktivität in Firnissen aus flüssigem Epoxydharz.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 325–326, 1960.)

Es wird über den Einsatz niedrigmolekularer, flüssiger Epoxydharze zusammen mit „trocknenden" Fettsäuren für Firnisse und über die Trocknungseigenschaften solcher Anstriche berichtet. Eine schematische, idealisierte Reaktionsformel wird aufgestellt und die unternommenen Versuche kurz beschrieben.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Case, L. C. (The School of Engng., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Verhalten von Elastomeren. 1. Mitt.: Bruchdehnung.** (Makromol. Chem. **37**, 243–250, 1960.)

Es wird eine theoretische Untersuchung der Grenze der Dehnungsfähigkeit bei Elastomeren vorgelegt. Es wird dabei angenommen, daß die einzelnen Ketten in einer räumlichen *Gauss*-Verteilung geordnet sind. Um die Dichtefunktion der Kettenenden berechnen zu können, wird der Begriff einer verzweigten, beliebigen Aneinanderreihung eingeführt. Danach hat die Dichte der Kettenenden im Falle einer Vernetzung einen endlichen Wert. Es ergibt sich, daß Elastomere mit geringer Vernetzungsdichte, homogener Kettenlänge und kleiner Vernetzungsfunktion eine größere Dehnungsgrenze erwarten lassen als solche hoher Vernetzung, heterogener Kettenlänge und hoher Vernetzungsfunktion.

Erich Best (Frankfurt a. M.)

Roberts, D. E. u. *L. Mandelkern* (Polymer Structure Sect., Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Die Schmelztemperatur von Naturgummi-Netzstrukturen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1091–1095, 1960.)

Es wurden die isotropen Schmelztemperaturen von Naturgummi-Netzstrukturen, die entweder durch chemische Reaktion oder durch Einwirkung ionisierender Strahlung gebildet wurden, dilatometrisch bestimmt. Mit zunehmender Vernetzung der aus statistischen Knäueln dargestellten Netzstrukturen wurde unabhängig von der Methode, nach der die Vernetzung durchgeführt worden war, eine beträchtliche Depression der Schmelztemperatur beobachtet. Außerdem wurde gefunden, daß die Schmelztemperaturen von aus hochgeordneten Ketten gebildeten Netzstrukturen beträchtlich höher liegen als jene, die aus statistischen Knäueln gebildet wurden. Der Unterschied der Schmelztemperaturen kann für diese zwei Gruppen von

Netzstrukturen quantitativ der Abnahme der Gitterentropie der ersten Gruppe zugeordnet werden; dies ist eine Folge der Kettenanordnung zur Zeit der Vernetzung. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Russel, R. A. (The Connecticut Hard Rubber Co., New Haven, Conn., USA). **Faseriger Silicon-Gummi.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 405–408, 1960.)

Wegen der besonderen Eigenschaften der Silicongummiarten wurde seit langem nach einem Silikonmaterial gesucht, das in Form von Matten sehr weich und griffig ist und eventuell in geeigneten Fällen Gummimatten und Schwämme ersetzen kann. Diese Suche führte zur Entwicklung einer neuen Verarbeitungsform von Silicongummi, die als „faseriger Silicongummi" bezeichnet wurde. Ein Sprühverfahren erzeugt aus einer geeigneten Silicon-Emulsion feine Fasern, die sich auf einem Auffangnetz als ungeordnete, gewebeähnliche Matte auflegen und durch restliches Lösungsmittel fest miteinander verkleben. Die schnelle Verdampfung der Hauptmenge des Lösungsmittels in einem warmen Luftstrom erzeugt das Hauptcharakteristikum dieser Matten: Die Fasern, etwa 25 bis 100 mm lang und ca. 0,25 mm dick, sind innen hohl und an den Enden geschlossen. Dieser Lufteinschluß bewirkt die hohe Kompressibilität, Vibrationsdämpfung und thermische Isolation einerseits und die geringe Adsorption von Flüssigkeiten andererseits, was vor allem das Waschen und Sterilisieren dieses Materials sehr erleichtert.

E. Best (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Brownell, W. E. (Dept. of Ceramic Res., State Univ., of New York, Coll. of Ceramics at Alfred Univ., Alfred, N. Y., USA). **Zurückhaltung von Sulfaten durch gebrannte Tonprodukte.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 179–183, 1960.)

Kaolin nimmt aus SO_2/Luftgemischen SO_3 auf, das Maximum der Adsorption liegt bei etwa 500° und fällt mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Bei Gegenwart von Erdalkali- oder Alkalicarbonaten tritt Umwandlung in Sulfate ein, wobei von den Erdalkalicarbonaten $CaCO_3$, von den Alkalicarbonaten Na_2CO_3 die höchsten Reaktionstemperaturen aufweisen. Bei weiterer Temperatursteigerung werden die Sulfate wieder zersetzt. Beim Brennen nicht zersetzte Sulfate führen bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu Ausblühungen. Andererseits kann adsorbiertes SO_3 beim Trocknen oder Brennen der Tone unter Bildung von Sulfaten reagieren. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird SO_3 durch OH-Gruppen ersetzt, wobei sich H_2SO_4 bildet, das wiederum mit den Alkali- oder Erdalkalisilicaten der Tone unter Bildung von Sulfaten reagiert, die ausblühen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

De Vries, R. C. und *C. F. Moehle* (General Electric Res. Lab. Schenectady, N. Y., USA). **Transparentes Tiegelmaterial für hohe Temperaturen.** (Ceram. Bull. **39**, 270–271, 1960.)

Durch Anbohren eines glattgeschliffenen MgO-Einkristallblockes erhält man sehr korrosionsbeständige „Tiegel" bis zu ca. 1 ccm Fassungsvermögen zur mikroskopischen Beobachtung von Schmelzen bis zu etwa 1100°. Die Ausführung quadratischer, rechteckiger oder von Rundbohrungen und ihre Außen- und Innenpolierung wird beschrieben. Die Heizung geschieht durch Umwickeln des Blockes mit einem Heizdraht. Verff. führten Kristallisationsbeobachtungen an Schmelzen KF/$BaTiO_3$ durch und geben Korrosionsdaten des Tiegels mit KF, KCl, NaF, NaCl, $BaCl_2$, PbO und Na_2WO_4 an. Ähnliche transparente Tiegel lassen sich aus Saphir-Einkristallen herstellen, doch sind diese stärker korrodierbar als MgO-Tiegel.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Flaschen, S. S., A. D. Pearson und *W. R. Northover* (Bell Telephone Lab. Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Bildung und Eigenschaften niedrigschmelzender Gläser in den ternären Systemen As–Tl–S, As–Tl–Se und As–Se–S.** (J. Amer. Ceram. Soc. 43, 274–278, 1960.)

In den oben genannten Systemen existieren weite niedrigschmelzende Glasphasenbereiche; insbesondere erniedrigt Tl die Viskosität stark. Die Gläser sind stabil, kovalent, chemisch beständig, dielektrisch und benetzen im geschmolzenen Zustand die meisten Metalle gut. Sie sind verdampfbar und im Vakuum direkt kondensierbar. Entglasungserscheinungen wurden bisher nicht beobachtet. Weitere Angaben werden über thermische und elektrische Eigenschaften, sowie über die Giftigkeit der Gläser gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kishii, T. (Tokio-Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan). **Dichteänderung von Bleiglas durch Wärmebehandlung.** (Glastechn. Ber. **33**, 47–52, 1960.)

Aus den Dichteänderungen eines Bleiglases für Elektronenröhren mit Entspannungstemperatur 437° (Viskosität $10^{13{,}4}$ Poise) und Erweichungspunkt 613° (Viskosität $10^{7{,}65}$ Poise) wird geschlossen, daß das charakteristische Verhalten dieses Glases auf dem Vorhandensein verschiedener Energieniveaus in seiner Struktur beruht, und daß der Übergang von einem Niveau zum anderen durch Aufnahme ausreichender Aktivierungsenergie, wie z. B. Vergrößerung der thermischen Bewegung, vor sich geht. Ein Reaktionsmodell wird gegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Mould, R. E. (Preston Labor., Inc., Butler, Pa., USA). **Festigkeit und statische Ermüdung von geschliffenem Glas unter kontrollierten Umgebungsbedingungen. 3. Alterung von frischen Schliffen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 160–167, 1960.)

Frische, unter definierten Bedingungen erzeugte Anschliffe von Glas erfahren eine Erhöhung ihrer Oberflächenhärte mit der Dauer einer nachfolgenden Lagerung in verschiedenen Medien. Die Prüfung geschieht mittels eines Härteprüfers unter flüssigem N_2 (*R. E. Mould* und *R. D. Southwick*, J. Amer. ceram. Soc. **42**, 582, 1959), wobei die Festigkeit unabhängig von der Belastungsdauer ist, die Methode also ein Mittel zur Ausschaltung der statischen Ermüdung bzw. zur Messung der augenblicklichen ermüdungslosen Festigkeit von Glasproben darstellt. Die Festigkeitssteigerung bei definierter Abrasion mittels einer Schleifscheibe beträgt nach 1 Tag Wasserlagerung 60%, bei Abrasion mittels SiC-Gebläses 30%. Diese „Alterung" ist streng abhängig vom Wassergehalt des zur Lagerung dienenden Mediums (z. B. Luft, Alkohol) und ist unmerklich bei der Lagerung in trockener Luft bzw. im Vakuum. Lagerung unter Säuren und Basen bewirkt den gleichen Effekt wie Lagerung unter Wasser. Erhitzen der Schleif-

proben auf 470° erzeugt Festigkeitserhöhung entsprechend der Wasserlagerung. Der wahrscheinliche Alterungsmechanismus besteht in einer Abrundung der Schleifspitzen und -risse durch die Einwirkung des Wassers. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Segatto, P. R. (Res. and Develop. Div., Corning Glass Works, Corning, N. Y., USA). **Bestimmung von Bor in Borosilicatgläsern durch Neutronentransmission.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 278–281, 1960.)

Mit einer Genauigkeit von ± 1% kann der B-Gehalt von Borosilicatgläsern mit mehr als 10% B_2O_3 auf Grund der Neutronenleitfähigkeit bzw. -absorption innerhalb 40 Minuten bestimmt werden. Als Lösungsmittel dient 48%ige Flußsäure (Polyäthylengefäß), als Neutronenquelle Ra–Be, als Neutronenmoderator Paraffin, als Vergleichsmaterial ein mit ^{10}B zu 96% angereichertes BF_3. Die Genauigkeit der Bestimmung sinkt mit von 10% abnehmendem B_2O_3-Gehalt bzw. bedingt höhere Einwaagen. Li_2O-haltige Gläser erfordern eine Korrektur. *E. Gruner* (Mettlach/Saar).

Sinclair, W. R., S. S. Flaschen und *F. G. Peters* (Bell Telephone Lab., Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Direkt-Niederschlag von Sulfidglasfilmen durch Verdampfung.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 168, 1960.)

Die Bildung glasiger Schwermetallsulfide und -selenide wurde von *S. S. Flaschen, A. D. Pearson* und *W. R. Northover* (J. Amer. ceram. Soc. **42**, 450, 1959) beschrieben. In Fortführung dieser Arbeiten fanden die Verff., daß Hochtemperatur- und Schmelzprozesse dieser Systeme von Verdampfungserscheinungen begleitet werden, wobei sich homogene und transparente Sulfid-Aufdampffilme bilden. Es wird die Bildung dünner (< 20000Å) und dicker (> 75000 Å) Filme der Systeme As/S/Tl, As/Tl/Se und As/S/Se auf Pt, Al, Au, Mo, SiO_2 usw. beschrieben. Elektronenbeugungsaufnahmen eines As_2O_3-Filmes von 500 Å Dicke ergab die Anwesenheit von Kristallitteilchen von etwa 10 Å. Farbe, chemische Angreifbarkeit, Brechungsindex, Härte, elektrische Leitfähigkeit und dielektrische Eigenschaften werden angegeben. Das elektronenmikroskopische Bild der Filme zeigt Strukturlosigkeit. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Sonneborn, R. H., A. B. Isham und *F. W. Dennen* (Owens-Corning Fiberglas Corp. Reinforced Plastics Lab. Ashton, R. I., USA). **Kontrolle der Variablen in hitzebeständigen glasfaserverstärkten Plastikmaterialien.** 1. Zusammenfassender Bericht. (AMC Techn. Rep. 59–7–589, **1**, ASTIA Doc. Nr.: AD 156069 (Jan. 59); U.S.-I.D. PBX-151-802.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Verarbeitungseigenschaften von 8 glasfaserverstärkbaren Plastikmaterialien: 3 Polyesterarten (Paraplex P-43, Flexfirm Dryply, Vibrin 136 A), 2 Epoxydharze (Epon 828, Epon 1031), 2 Phenolharze (Conolon 506, CTL 91-LD), 1 Siliconharz (DC 2106), auf verschiedene Glasfasern und auf die Herstellungsverfahren für glasfaserverstärktes Material. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

U.S. Navy. **Mechanik des Bodens und Erdstrukturen.** (Techn. Publ. Naydocks TP-PW-18 (1953/59); U.S.-I.D. PBX-151-613. 134 Seiten.)

Dieser Bericht ist als Hilfsmittel für Bauingenieure gedacht, besonders im Hinblick auf Bauausführungen in der Nähe von Meeresküsten. Er behandelt die grundlegenden physikalischen und strukturellen Eigenschaften und Daten der Böden und des Untergrundes. Teil A (2 Seiten) gibt einen Überblick über die Organisation und Zuständigkeiten des Bureau of Yards and Docks. Teil B (26 Seiten) behandelt die Grundlagen der Bodeningenieurswissenschaft und der erforderlichen Prüfmethoden; Teil C (33 Seiten) die Elemente der Bodenmechanik, z. B. Bodenfestigkeit, Tragfähigkeit usw.; Teil D (34 Seiten) setzt dies fort bezüglich Pfahl- und Tunnelbauten, Rohrleitungen, Versteifungen usw.; Teil E (27 Seiten) bezüglich Erdaufschüttungen, Dämme, Erdgleitbewegungen und Grundwasserfluß. 110 Skizzen, Diagramme und Tabellen werden zur Erläuterung beigegeben. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

McGary, C. W. jr., *C. T. Patrick*, jr. u. *R. Stickle* jr. (Res. Dept., Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va., USA). **Überzüge aus Cyclohexan-oxyd-Derivaten.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 318–319, 1960.)

Es wird über Abkömmlinge des Cyclohexanoxyds berichtet, die im Gemisch mit Fettsäuren als synthetische trocknende Öle Verwendung finden können. Ein Reaktionsschema wird diskutiert, desgleichen Einflüsse anorganischer Initiatoren wie Bortrifluorid oder auch Wasser. Den Schluß bildet eine Tabelle mit einer Zusammenstellung verschiedener Firnisse und deren Eigenschaften. *Erich Best* (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

Justi, E. und *A. Winsel* (Inst. f. techn. Phys. d. T. H. Braunschweig). **Elektrochemische Energieerzeugung durch indirekte Brennstoffelemente.** (Naturwiss. **47**, 289–300, 1960.)

Im Anschluß an *Just* und Mitarb. (Abh. Math. nat. Kl. Akad. Wiss. Mainz 1959, Nr. 8) zeigt dieser Bericht, was aus *Wi. Ostwalds* Idee der chemodynamischen Energieerzeugung (1894) geworden ist, nachdem jüngste Forschungen durch die moderne Quantenstatistik, Reaktionskinetik und Katalyse, die Fortschritte der Metallurgie und der elektronischen Meßtechnik mit helfender Unterstützung der Industrie in Gruppenarbeit die Voraussetzungen gegeben haben. Behandelt werden die Vorbedingungen für direkte Brennstoffelemente und die vielfachen Konstruktionen *indirekter* mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen, aber auch manche noch im Anfangszustand befindliche Konstruktionen, indirekte Elemente mit Gleichgewichtselektrolyten, Hochtemperaturelemente usw. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEUERSCHEINUNG!

Das Licht im Grundsystem des Kohlenhydratstoffwechsels

Ein Beitrag zur Chemie des angeregten Wasserstoffes

Von Geheimrat Prof. Dr. Dr. Dr.-Ing. RUDOLF SCHENCK, Aachen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 67)

XIII, 136 Seiten mit 19 Abbildungen und 16 Tabellen. 1960. Brosch. DM 35,—, Ganzln. DM 38,—

Aus dem Inhalt:

Vorwort – Einleitung – 1. Der Gang der Respiration – 2. Der Gang der Assimilation – 3. Die Gegenläufigkeit von Respiration und Synthese – Die *Warburg*sche Schnellverbrennung – 4. Energetik der Assimilationsvorgänge – 5. Die Wirkung der Lichtenergie – 6. Die Terme der Photolysequanten und der Quantenbedarf – 7. Die Chemie des angeregten Wasserstoffes – 8. Respirations- und Oxydationslumineszenzen – 9. Lichtenergiegleichgewichte im Kohlenhydratstoffwechsel – 10. Ergänzungen und Zusätze (Zellen, Kolloide, Chemie des Kohlenstoffs, Chemie des Wasserstoffs, Assimilationsarbeit, Zellsaft und Chloroplaste, Intermediäre Reaktionen, Modifikationen der Photosynthese, Dissoziationsarbeit des Hydroperoxydes) – Schlußwort – Literatur – Sachverzeichnis.

Kurzinformation:

Dieser Beitrag aus der Feder des Altmeisters auf dem Gebiet der hohen Temperaturen befaßt sich mit den Problemen des angeregten Wasserstoffes und mit grundsätzlichen Fragen des Kohlenhydratstoffwechsels.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht die Statik des Systems

$$3\,CO_2 + 3\,H_2O + q \cdot h \cdot \nu \rightleftharpoons \left\{ \begin{matrix} C_3H_6O_3 \\ (\text{Triosen}) \end{matrix} \right\} + 3\,O_2,$$

in welchem q die Quantenzahl bedeutet, und bei welchem die Statik durch die spezifischen Licht-Affinitäten-Gleichgewichte gekennzeichnet ist, welchen man sich von beiden Seiten her nähern kann. Im Zentrum der weiteren Betrachtung stehen neuartige Reduktionserscheinungen, charakterisiert durch die Verdrängung von Sauerstoff aus organischen Säuren durch angeregten Wasserstoff, sowie die Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Verbrennung organischer Verbindungen mit stöchiometrisch nicht ausreichendem Sauerstoff die Bildung angeregten Wasserstoffs hervorruft. Auf diese Weise ist ein höchst anregender Beitrag zur Kohlenhydratstoffwechselforschung entstanden, der sich insbesondere an Biochemiker, Photochemiker und Physikochemiker wendet.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5 oder
Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany